BAND XX

Printed in Austria

NEUE FOLGE

Band XIV

2. und 3. Heft
(Schlußheft)

MIKROCHEMIE

Internationale Zeitschrift für deren Gesamtgebiet

Redigiert von

A. BENEDETTI-PICHLER, New York / **F. EMICH**, Graz / **A. FRIEDRICH**, Wien / **H. LIEB**, Graz
J. LINDNER, Innsbruck / **H. MOLISCH**, Wien / **F. PREGL** †, Graz

Unter Mitwirkung von:

E. Abderhalden-Halle, H. Alber-New York, Y. Asahina-Tokio, G. Barger-Edinburgh, R. Berg-Königsberg, G. Bertrand-Paris, W. Biltz-Hannover, E. M. Chamot-Ithaca, A. Dadieu-Graz, G. Denigès-Bordeaux, J. Donau-Graz, J. Dubský-Brno, R. Eder-Zürich, S. Edlbacher-Basel, E. Eegriwe-Riga, R. Ehrenberg-Göttingen, H. v. Euler-Stockholm, F. K. v. Faber-München, Th. v. Fellenberg-Bern, R. Fischer-Innsbruck, B. Flaschenträger-Zürich, F. Fuhrmann-Graz, M. Furter-Zürich, W. Geilmann-Hannover, G. Gorbach-Graz, W. C. de Graaf-Utrecht, F. Grassner-Ludwigshafen a. Rh., H. Gravestein-Delft, R. Grengg-Wien, E. Grünsteidl-Wien, F. L. Hahn-Quito, M. Haitinger-Wien, F. Haurowitz-Prag, K. Heller-Prag, F. Hernler-Innsbruck, J. Heyrovsky-Praha, L. van Itallie-Leiden, H. Jansch-Wien, S. Kakiuchi-Tokio, J. Kendall-Edinburgh, J. Kisser-Wien, G. Klein-Heidelberg, H. Kleinmann-Meran, P. D. C. Kley-Delft, F. Knoop-Tübingen, J. Knop-Brno, L. Kofler-Innsbruck, J. M. Kolthoff-Minneapolis, A. S. Komarowsky-Odessa, R. Lucas-Ludwigshafen a. Rh., G. Lunde-Stavanger, K. L. Maljaroff-Moskau, H. Mark-Wien, A. Martini-Rosario, J. W. Mathews-London, A. Miolati-Padova, R. Montequi-Santiago de Compostella, M. Nicloux-Strasbourg, J. B. Niederl-New York, C. J. van Nieuwenburg-Delft, W. Nonnenbruch-Prag, F. Paneth-London, J. K. Parnas-Lemberg, V. Patzelt-Wien, W. Pauli-Wien, E. Philippi-Innsbruck, D. Prianischnikow-Moskau, F. Rappaport-Wien, K. Rast-Leverkusen, F. E. Raurich-Sas-Madrid, L. Rosenthaler-Bern, O. Ruff-Breslau, K. Scharrer-Jena, H. Schmalfuß-Hamburg, E. Schmitz-Breslau, N. Schoorl-Utrecht, F. Schulz-Jena, C. Schwarz-Wien, Y. Shibata-Tokio, H. Siedentopf-Jena, E. v. Skramlik-Jena, D. D. van Slyke-New York, A. Soltys-Graz, E. Späth-Wien, E. Starkenstein-Prag, Z. Stary-Prag, M. Steiner-Stuttgart, W. Stepp-München, A. Stock-Karlsruhe, K. Thomas-Leipzig, A. Tschermak-Seysenegg-Prag, A. Tschirch-Bern, C. Urbach-Prag, A. Viehoever-Philadelphia, P. Wenger-Genève, C. Weygand-Leipzig, S. W. Winkler-Budapest, H. Winterstein-Istanbul, O. Wintersteiner-New York, M. K. Zacherl-Graz, F. Zaribnicky-Wien, R. Zeynek-Prag.

Inhaltsverzeichnis

Originalabhandlungen: pag.

L. Kuhlberg: Über die Einwirkung von Kupfersalzen auf Benzidin in Anwesenheit von Halogeniden und Rhodaniden und über einen neuen empfindlichen Nachweis von Kupfer. (Mit 3 Tabellen) 153

A. S. Komarowsky: Zur Abhandlung von B. A. Silbermintz und K. P. Florentzki über Vanadiumbestimmung im Felde . . . 161

F. Hartner und E. Schleiss: Über die Bestimmung des Glutathions in biologischem Material. (Mit 1 Tabelle) . . . 163

S. Kühnel Hagen: Über den Nachweis kleiner Mengen Platin in Mineralien, Legierungen, Abfällen etc. Abtrennen und Konzentrieren des Platins durch Mitreißen mit ausgefälltem Tellur 180

J. M. Korenman und Sch. Sch. Messonshnik: Über die Mikroreaktionen auf Blei. (Mit 3 Tabellen) 189

G. Beck: Mikrochemischer Nachweis von Gallium mit Morin 194

F. Feigl: Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zur Identifizierung von in Säuren schwer löslichen Substanzen 198

J. Lindner: Nachtrag zur mikro-maßanalytischen Bestimmung des Kohlenstoffes und des Wasserstoffes in der Elementaranalyse. Über die maßanalytische Bestimmung der Kohlensäure. (Mit 1 Textabbildung) 209

J. M. Korenman: Eine empfindliche Reaktion auf Chorate, Bromate und Sulfite 225

P. Krumholz: Objektive Mikrophotometrie. (Mit 8 Textabbildungen) 227

F. L. Hahn: Qualitative Reaktion auf Bromate 236

F. L. Hahn: Ein neues Prinzip der Absorption von Gasen und Dämpfen. — Bestimmung kleinster Mengen flüchtiger Bromide. (Mit 2 Textabbildungen) 239

L. Kuhlberg: Zur Aufklärung des Mechanismus der Benzidin-Reaktion auf Chrom. (Mit 2 Tabellen) 244

K. Schoklitsch: Beiträge zur Mikrosilikatanalyse. II. Bestimmung von Eisen, Magnesium Calcium, Titan und Mangan. (Mit 2 Tabellen) 247

Sammelreferat:

G. Gorbach: Die Mikrowaage. (Mit 37 Textabbildungen und 1 Tabelle) . . . 254

Mitteilungen über Vorträge mikrochemischen Inhalts etc. 337

Ausbildung für mikrochemische Arbeiten . . 343

Bücherschau 346

Varia 351

Mit 48 Textabbildungen und 12 Tabellen.

Mikrochemie erscheint zwanglos, mindestens ein- bis zweimal im Vierteljahr, in Heften von verschiedenem Umfange. Etwa 3 Hefte bilden einen Band von ungefähr 30 Druckbogen.

EMIL HAIM & CO.

WIEN UND LEIPZIG

1936

PAUL HAACK

Wien, IX./3, Garelligasse Nr. 4

Gegründet 1893

Telephon Nr. A-22-0-25 Postspark.-Konto 48.473

Alle Apparate für die quantitative organische Mikroanalyse

nach F. Pregl

Alle mikrochemischen Apparate und Behelfe

nach F. Emich

Behelfe zur Tüpfelanalyse

nach F. Feigl

Spezial-Reagenzien für analytische Chemie Chemische und bakteriologische Apparate

Eigene Werkstätte für Glasbläserei, Ätzerei, Schleiferei und Laboratoriums-Utensilien.

Originalabhandlungen.

Über die Einwirkung von Kupfersalzen auf Benzidin in Anwesenheit von Halogeniden und Rhodaniden und über einen neuen empfindlichen Nachweis von Kupfer.

Von

Leonid Kuhlberg.

U. S. S. R. Kiew.

(Eingelangt am 26. Oktober 1935.)

Kupfersalze sind bekanntlich imstande, Benzidin bei Anwesenheit von Halogeniden zu Benzidinblau zu oxydieren. Auf dieser Tatsache beruhen die Nachweise sowohl für Kupfer als auch für Halogenide.

Es gibt zwei Ansichten über den Mechanismus dieser Reaktion: N. A. Tananajew[1] nimmt an, daß die Oxydation des Benzidins auf Kosten des Vorgangs:

$$Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow Cu^{\cdot}$$

verläuft.

Diese Ansicht erklärt aber nicht die Bedeutung der Anwesenheit der Halogen-Ionen. F. Feigl[2] hat die Vermutung geäußert, daß Benzidin durch das während der Reaktion freiwerdende Halogen oder Rhodan oxydiert wird:

$$2\ Cu\ X_2 \rightarrow 2\ CuX + X_2.$$

Für die Reaktion:

$$2\ CuJ_2 \rightarrow 2\ CuJ + J_2$$

und für die analogen Reaktionen der Cu (II) Rhodaniden und Cyaniden ist ein derartiges Schema in Anbetracht der Unbeständigkeit der entsprechenden Cu (II) Salze annehmbar, es versagt aber für die Reaktion:

[1] Tüpfelanalyse (1934).

[2] Tüpfelanalyse (russ. Übersetz.), S. 127, Aufl. 1933.

$$2\ CuBr_2 \rightarrow 2\ CuBr + Br_2$$

wie aus folgendem hervorgeht.

Wie bekannt, überführt freies Brom den gelben Farbstoff Fluorescein in rotes Tetra-Brom-Fluorescein (Eosin), was für den Nachweis von freiem Brom benutzt wird[3] Wenn auf Filtrierpapier ein Tropfen alkoholischer Lösung von Fluorescein, dann ein Tropfen Kupfersulfatlösung und ein Tropfen gesättigter Lösung von Natriumbromid aufgetragen wird, so ist in der Kälte keine Änderung des Fleckes zu bemerken, lediglich beim Erwärmen war eine rosa Färbung wahrnehmbar, also Brom abgeschieden worden.

Da die Benzidinreaktion auch in der Kälte vorzüglich verläuft, so folgt nach dem Versuch auf dem Fluoresceinpapier, daß auch die Ansicht von F. Feigl über den Mechanismus der Kupfer-Benzidin-Reaktion dem tatsächlichen Verlauf des Vorgangs nicht entspricht.

Der Mechanismus der Kupfer-Benzidinreaktion findet wohl die einfachste Erklärung in folgendem: Das Potential des Systems $Cu^{\cdot\cdot}/Cu^{\cdot}$ ist zu niedrig, um Benzidin unter den Versuchsbedingungen zu einem merklichen Ausmaß zu oxydieren. Da nun die Halogenide des Kupfers (I) schwer löslich sind, verschiebt sich das Potential bei Anwesenheit von Halogeniden nach der positiven Seite, und zwar umso stärker, je schwerer löslich das Kupferhalogenid ist. Nachstehende Tabelle gibt die den Umsetzungen $Cu^{\cdot\cdot} + X' \rightarrow CuX$ entsprechend Potentiale im Vergleich mit den Löslichkeitsprodukten der Cu(I) Halogenide wieder (Tabelle I).

Tabelle I.

Reaktion	Potential v.	Verbindung	L_p
$Cu^{\cdot\cdot} + Cl' \longrightarrow CuCl$	+ 0,55	Cu Cl	1.10^{-6}
$Cu^{\cdot\cdot} + Br' \longrightarrow CuBr$	+ 0,63	Cn Br	4.10^{-8}
$Cu^{\cdot\cdot} + CNS' \longrightarrow Cu\ CNS$	Nicht gemessen	Cu CN S	$1.6.10^{-11}$
$Cu^{\cdot\cdot} + J' \longrightarrow Cu\ J$	+ 0,85	Cu J	3.10^{-12}

In der Tat vermögen nun alle Systeme mit Ausnahme des ersten

[3] C. **1904**, I, 1172.

(d. i. $Cu^{\cdot\cdot} + Cl'$) Benzidin zu oxydieren. Beim Ersatz des Benzidins durch o-Tolidin, dessen Normalpotential um ca. 0,05 Volt geringer ist, tritt die Oxydation auch bei Anwesenheit von Chloriden ein.

Diese Beobachtung findet eine zwanglose Erklärung in der Bildung komplexer Verbindungen zwischen Benzidin und Kupfersalz.

Beim Zusammengießen wässeriger Lösungen von Kupfersalzen mit Azetonlösungen von Benzidin entsteht ein farbiger Niederschlag (vgl. Tabelle II), wahrscheinlich ein Kupfer-Benzidin-Komplex, dessen Farbe vom Anion des zur Reaktion gewählten Kupfersalzes abhängt. Die so erhaltenen Niederschläge werden durch Bromide, Jodide, Rhodanide und Cyanide „oxydiert", sie sind in Essigsäure und in Mineralsäuren löslich, bei Verwendung von Schwefelsäure scheidet sich Benzidinsulfat ab.

Tabelle II.

Anion	Farbe des Niederschlages	Anmerkung
SO_4''	Ziegelrot	
NO_3'	Violett-rot	
Cl'	Rot-braun	
CH_3COO'	Schwarz-violett	Scheidet bei Verdünnung mit Wasser aus
Br'	Blau	Von Benzidin-Oxydationsprodukten

In der Literatur[4] sind Hinweise auf Komplexenverbindungen vom Typus [Me Bzd] X_2 (X = einvertiges Anion, Bzd = Benzidin) insbesondere auf die Existenz von [Cu Bzd] X_2 zu finden.

Nach Borzello wird ein Kupferkomplex durch Zusammengießen einer alkoholischen Lösung von Benzidin mit einer wässerigen Lösung des Kupfersalzes erhalten. Die nach Borzello[5] und nach unserem Verfahren aus Kupfersulfat hergestellten Salze erwiesen sich nach der Analyse als identische Verbindungen von der Formel [Cu Bzd] SO_4.

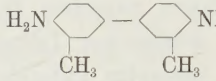
Bemerkenswert ist die Abhängigkeit der Empfindlichkeit der Tüpfelreaktion auf Kupfer von der Reihenfolge des Auftragens

[4] Chem. Ztrblt. **1934**, II, 13.

[5] Chem. Ztrblt. **1934**, H. 13—14.

der Tropfen auf das Filtrierpapier: es muß zuerst der Tropfen der Kupfersalzlösung, dann Benzidin und zuletzt die Rhodanid- oder Bromid-Lösung aufgetragen werden; bei einer anderen Reihenfolge kann die Reaktion mißlingen.

Analog dem Benzidin verhält sich das o-Tolidin



Beim Zusammengießen wässeriger Lösungen von Kupfersalzen mit Azetonlösungen von o-Tolidin scheidet der Komplex $[Cu\,Tld]\,X_2$ aus, welcher im Gegensatz zu der analogen Benzidinverbindung auch von Chloriden leicht in Tolidinblau überführt wird.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß die Wechselwirkung von Kupfer und Benzidin in Anwesenheit von Halogeniden nach folgendem Schema verläuft:

1. $Cu^{\cdot\cdot} + SO''_4 + Bzd = \left[Cu\ NH_2 - \bigcirc - \bigcirc - NH_2\right]\ SO_4$

2. $\left[CuNH_2 - \bigcirc - \bigcirc - NH_2\right]\ SO_4 + 2\,Br' \longrightarrow$
$\longrightarrow \left[CuNH_2 \bigcirc - \bigcirc\ NH_2\right]\ Br_2 + SO''_4$

3. $2\left[Cu\ NH_2 \bigcirc - \bigcirc\ NH_2\right]\ Br_2 \longrightarrow 2\ Cu\ Br + Bzd. - Blau$

---

4. $Cu^{\cdot\cdot} + 2\ Bzd + 4\ Br' = 2\,CuBr + Benzidinblau.$

Bei einem derartigen Verlaufe der Umsetzungen wird die Abhängigkeit der Empfindlichkeit der Reaktion von der Reihenfolge, in der die Tropfen aufgetragen werden, verständlich. Wenn man die Kupfer-Benzidin-Reaktion in der Reihenfolge $Cu^{\cdot\cdot} + Bzd + X'$ ausführt, so bilden sich vor allem der Kupfer-Benzidin-Komplex, und die Reaktion verläuft normal; bei anderer Reihenfolge $(Cu^{\cdot\cdot} + X' + Bzd)$ ist die Bildung des Komplexes erschwert, und der Verlauf der Reaktion wird gestört. Wie wichtig die Bildung des Komplexes für die Reaktion ist, ist aus dem folgenden Versuch zu ersehen: Beim Zusammengießen der Lösung von Kupfersulfat, Chlorammonium und essigsaurer Lösung von Tolidin ist keine Änderung der Mischung zu bemerken; wenn man jedoch Azeton zusetzt, dann wird die Mischung blau gefärbt. Wenn man die Unbeständigkeit des Komplexes in sauren Lösungen und seine Unlöslichkeit in Azeton in Betracht zieht, so wird der beschriebene Vorgang ganz klar.

Die Kupfer-Benzidin-Reaktion ist wiederholt Gegenstand analytischer Untersuchungen gewesen[6—12] und wurde von vielen Forschern bearbeitet, aber im Zusammenhange mit der Diskussion des Mechanismus dieser Reaktion erschien es möglich, diese rationeller auszubilden.

Die erste Frage, die beim Antreten eines solchen Studiums entsteht, ist die Wahl des bei der Kupfer-Benzidin-Reaktion am günstigsten anwendbaren Anions. Hinsichtlich des Redoxpotentials waren Jodide am günstigsten (vgl. Tab. I, S. 3). Wir, wie auch F. Feigl[11] bevorzugen Rhodanide, da dieselben keine farbigen Verbindungen mit einer Reihe von Kationen ($Hg^{\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot}$, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$) bilden, wie es Jodide tun, nicht so leicht oxydiert werden und in Azeton unlöslich sind. Als Lösungsmittel für Benzidin wurde zwecks Erleichterung der Abscheidung und der Lokalisation des Kupfer-Benzidin-Komplexes, Azeton gewählt. Die Reaktion wurde mit garantiert reinen Kupfersulfatpräparaten in folgender Reihenfolge ausgeführt: ein Tropfen des Reagenz, ein Tropfen der Kupfersalzlösung, ein Tropfen des Entwicklers. Die Ergebnisse der Experimente sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle III.

Kupfermenge in γ	Verdünnung	Br'	CNS'	Anmerkung
0 08	1 : 16700	+	+	Der Fleck wird nach einigen
0,01	1 : 133300	—	+	Sekunden wieder farblos
0,008	1 : 167000	—	+	Der Fleck verliert beinahe
0,004	1 : 334000	—	—	sofort seine Färbung

Im Vergleich mit der Reaktion von F. Feigl ist die Empfindlichkeit wesentlich gestiegen, aber bei Ersatz von Benzidin durch

[6] Americ. Ch. Soc. **25**, 992 (1903).
[7] Ztschr. analyt. Chem. **20**, 349 (1881).
[8] Soc. chem. Ind. **5**, 83 (1906).
[9] Chem.-Ztg. 37, 609 (1913).
[10] Ztschr. analyt. Chem. **53**, 387 (1914).
[11] Ztschr. analyt. Chem. **62**, 375 (1923).
[12] Ztschr. anorgan. Chem. **140**, 323 (1924).

Orthotolidin ist es uns gelungen, die Reaktion noch empfindlicher und bedeutend bequemer zu machen.

Die Erhöhung der Empfindlichkeit der Reaktion bei Ersatz von Benzidin durch o-Tolidin wird durch folgende Faktoren bedingt: einerseits durch das weniger positive Potential des letzteren, andererseits durch sein höheres Molekulargewicht und, was am wesentlichsten erscheint den Studien von GOEN, GIPS und CLARK[13] nach, durch die tatsächlich in der Praxis beobachtete größere Beständigkeit von o-Tolidin Benzidin gegenüber, was die Entdeckung von Kupferspuren bedeutend erleichtert.

Dem oben angeführten Schema nach liegen der von uns vorgeschlagenen Reaktion folgende Gleichungen zugrunde:

1) $Cu^{\cdot\cdot} + An'' + Tld \rightarrow [Cu\ Tld]An''$
2) $[Cu\ Tld]An + 2\ CNS' \rightleftarrows [Cu\ Tld](CNS)_2 + An''$
3) $[Cu\ Tld](CNS)_2 \rightarrow 2\ Cu(CNS) + Tld\text{-blau},$

$2\ Cu^{\cdot\cdot} + 2\ Tld + 4\ CNS' \rightarrow 2\ Cu\ CNS + Tolidinblau.$

Als Reagens ist eine Lösung von 0,1 g o-Tolidin und 0,5 g Ammoniumrhodanid in 5 c. c. Azeton empfehlenswert. Das Rhodanid ist in Azeton löslich; wässerige Lösungen sind unbequem, da die Kupfer-Tolidin-Komplexe in Wasser etwas löslich sind, und deren Anwendung eine Erniedrigung der Empfindlichkeit der Reaktion zur Folge hatte. Die Reihenfolge beim Auftragen der Tropfen übt auf die Empfindlichkeit der Reaktion beinahe keine Wirkung aus. Unter Anwendung von dünnen Kapillaren (es wurde aufs Filtrierpapier zuerst ein Tropfen Tolidin-Rhodan-Lösung und dann ein Tropfen der zu untersuchenden Lösung aufgetragen) war die Empfindlichkeit der Reaktion 0,003 γ ($3{,}10^{-9}$ g) bei maximaler Verdünnung von 1 : 5000.000.

Die Reaktion wird durch die Anwesenheit folgender Ionen gestört: Silber, einwertiges Quecksilber, drei- und zweiwertiges Eisen, dreiwertiges Thallium, vierwertiges Cer, dreiwertiges Gold, Platinchlorwasserstoffsäure und etwas durch die Anwesenheit sehr großer Mengen Mangan.

Wenn man vor der Reaktion Silber, als Silberchlorid ausfällt, so beseitigt man gänzlich dessen schädliche Wirkung. Durch die

[13] KOLTHOFF, Maßanalyse. T. I, S. 107.

Beifügung von einem Alkalimetallfluorid vor der Reaktion, führen wir Eisen in das komplexe $[FeF_6]'''$-Ion, das auf Tolidin wirkungslos ist, über. Auf diese Weise ist es möglich, 0,00016% Kupfer (eine absolute Quantität von 0,004 γ) in Eisensalzen zu entdecken.

Da konzentrierte Manganlösungen bei genügend langer Wechselwirkung mit dem Reagens hellblaue Flecke bilden, soll man beim Entdecken von Kupferspuren in Anwesenheit von Mangan einen Parallelversuch mit gesättigter Lösung von Mangansulfat ausführen.

Zum Nachweis von Kupfer in Anwesenheit der obengenannten starken Oxydationsmittel und einwertigem Quecksilber wendeten wir differenzierte Reduktion mittels flüssigem Wismutamalgam an. (Die Darstellung des Amalgams ist nicht schwer und wird in jedem modernen Handbuch der Maßanalyse beschrieben.)

Zu 0,2—0,5 c. c. der zu untersuchenden Lösung werden 0,3 c. c. Wismutamalgam und 3—4 Tropfen n/2-Schwefelsäure beigefügt. Die Reaktion wird in einem Mikroprobierglas ausgeführt. Das Probierglas 1—2 Minuten geschüttelt, wobei $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Ce^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ zu $Tl^{\cdot}$ und $Ce^{\cdot\cdot\cdot}$, und $Au^{\cdot\cdot\cdot}$, $PtCl_6''$ und $Hg^{\cdot}$ zu Metall reduziert werden. Kupfer wird zu einwertigem Kupfer reduziert. Der abfiltrierten oder abzentrifugierten Lösung wird ein Tropfen einer zehnprozentigen Eisen-Ammonium-Alaun-Lösung beigefügt, wobei Kupfer vollständig in die zweiwertige Stufe übergeht. Dann setzt man einige Tropfen einer gesättigten Lösung von Natriumfluorid und Natriumazetat zu und führt die übliche Reaktion auf Kupfer aus.

Auf diese Weise gelingt es, Kupferspuren in gesättigten Lösungen der obengenannten Kationen (außer $Sn^{\cdot\cdot}$, das vor der Reaktion in $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ überführt werden muß) zu entdecken.

Die übrigen bei Analyse gewöhnlich vorhandenen Kationen und auch Lithium, Rubidium, Caesium, Uranil, einwertiges Thallium, dreiwertiges Cer, einwertiges Gold stören die Reaktion nicht.

Der fraktionierte Nachweis von Kupfer soll also auf folgende Weise ausgeführt werden:

Arbeitsweise:

A) Bei Abwesenheit starker Oxydationsmittel.

Zu einem Tropfen der zu untersuchenden Lösung fügt man einen Tropfen einer an Natriumfluorid und Ammonchlorid gesättigten Lösung bei. Ohne den Niederschlag abzufiltrieren, führt man die Reaktion am Filtrierpapier oder am Tropfenplättchen aus. (Nötigenfalls wird ein Blindversuch mit gesättigter Mangansulfatlösung ausgeführt.)

B) Bei Anwesenheit starker Oxydationsmittel.

Zu 0,2—0,5 ccm der zu untersuchenden Lösung werden in einem dünnen Probierglas 2—3 Tropfen n/2-Schwefelsäure und 0,2 ccm flüssigen Wismutamalgams beigefügt, eine Minute heftig geschüttelt, dann filtriert oder zentrifugiert und dekantiert. Dem Filtrat werden 1—2 Tropfen einer zehnprozentigen Lösung von Eisen-Ammonium-Alaun und 2—3 Tropfen einer von Natriumfluorid und Natriumazetat gesättigten Lösung beigefügt. Die Reaktion wird mit der erhaltenen Lösung ausgeführt.

Zur Abhandlung von B. A. Silbermintz und K. P. Florenzki über Vanadiumbestimmung im Felde.

Von

A. S. Komarowsky.

(Eingelangt am 12. Februar 1936.)

W. A. Silbermintz und K. P. Florenzki veröffentlichten in dieser Zeitschrift [1] ihre Versuche der Bestimmung kleiner Mengen von Vanadium für Zwecke geologischer, geochemischer und ähnlicher Untersuchungen. Sie schreiben, daß sie ihren Untersuchungen „den tüpfelanalytischen Vanadiumnachweis von N. A. Tananajew und F. Feigl" zugrunde legten und berufen sich auf die Abhandlung von Tananajew und Pantschenko [2] einerseits und auf die qualitative Analyse mit Hilfe der Tüpfelreaktionen von F. Feigl anderseits. Der Vanadiumnachweis durch Tüpfelreaktion, den die genannten Autoren für ihre quantitativen Bestimmungen verwenden, beruht darauf, daß Verbindungen des fünfwertigen Vanadiums durch salzsaures Anilin zu Vanadin(4)salzen reduziert werden unter gleichzeitiger Bildung von Anilinschwarz, eines Oxydationsproduktes des Anilins. Dieser Nachweis, als Tüpfelreaktion ausgeführt, ist nicht von F. Feigl, sondern von Tananajew und Pantschenko vorgeschlagen worden und in der zweiten Auflage des Feigl'schen Buches ist die betreffende Reaktion nicht mehr erwähnt. Allerdings ist die Reaktion von Tananajew und Pantschenko in der ersten Auflage dieses Buches aufgenommen worden, aber es geschah, wie ich vermute, aus Versehen, wenigstens meinerseits liegt ein Versehen vor, daß ich in meiner russischen Übersetzung dieses Werkes diese Reaktion angeführt habe. Der Grund meiner Meinung beruht auf folgendem:

[1] Mikrochemie **18**, 154 (1935).

[2] C. **1930**. I. 413.

Die Reaktion von Tananajew und Pantschenko, die Silbermintz und Florenzki für ihre Untersuchungen als Grundlage nahmen, ist g a n z u n v e r w e n d b a r in Anwesenheit von Chromaten, Chloraten, Permanganaten usw., wenn sie so ausgeführt wird, wie es Tananajew und Pantschenko empfehlen, nämlich durch Zerstörung dieser Oxydationsmittel durch Kochen mit konz. HCl. In diesem Falle erfolgt nämlich nicht nur die Reduktion der obengenannten Oxydationsmittel, sondern bekanntlich auch die der Vanadate zu einer niedrigeren Wertigkeitsstufe, die auf Anilin ohne Wirkung bleibt. Unter Benutzung dieses von Tananajew und Pantschenko vorgeschlagenen Verfahrens kann der Analytiker deshalb auch bei Anwesenheit von Vanadin zu falschem Schlusse kommen. Zum Schlusse sei noch bemerkt, daß die Erfassungsgrenze des Vanadiumnachweises nach Angaben von Tananajew und Pantschenko (nicht von Feigl, wie Silbermintz und Florenzki schreiben) gleich 3 γ in einem Mikrotropfen (= 0,01 ccm) ist, was einer Grenzkonzentration 1 : 3300, nicht aber 1 : 16.000 entspricht.

Über die Bestimmung des Glutathions in biologischem Material.

Von

Fritz Hartner und Eugen Schleiss.

Aus dem Laboratorium des Zahnärztlichen Universitätsinstituts der Stiftung „Carolinum" und dem Laboratorium der Medizinischen Klinik zu Frankfurt a. M.

(Eingelangt am 18. Februar 1936.)

Das Glutathion, ein Tripeptid aus Glutaminsäure, Cystein und Glykokoll, bildet bekanntlich eine lange Zeit übersehene prinzipielle Fehlerquelle bei allen jodometrischen Rhodanbestimmungsmethoden, die auf dem Prinzip von E. Rupp und A. Schied[1] (Titration des als AgCNS gefällten Rhodanions mit Jod in bicarbonatalkalischer Lösung) beruhen. Der eine von uns hat vor einiger Zeit in dieser Zeitschrift[2] ein Verfahren angegeben, das es ermöglicht, das Rhodan vom Glutathion zu trennen und maßanalytisch zu bestimmen. Die Anwendung dieses Verfahrens auf Serum und Speichel hat gezeigt, daß die wahren Rhodanwerte viel niedriger liegen, als früher angenommen wurde[3] und daß also in diesen biologischen Flüssigkeiten wahrscheinlich recht beträchtliche Mengen von Glutathion enthalten sind; es schien uns infolgedessen eine lohnende Aufgabe, ein zuverlässiges Verfahren zur Bestimmung des Glutathions auszuarbeiten und den Glutathiongehalt von Blut, Serum und Speichel zu ermitteln.

1. Theoretischer Teil.

Zur Bestimmung des von Hopkins entdeckten Tripeptids Glutathion (Glutaminyl-Cysteinyl-Glycin)

$$\begin{matrix} HOOC-CH(NH_2)-C_2H_4-CO-NH \\ HOOC-CH_2-NH-CO \end{matrix} \Big\rangle CH-CH_2SH$$

[1] B. **35**, 2191 (1902).

[2] Mikrochemie **16**, 141 (1934);

[3] Dissertation Th. Amter, Frankfurt a. Main 1934.

sind zahlreiche Verfahren vorgeschlagen worden (eine Zusammenstellung derselben findet sich z. B. bei J.St. Lorant[4]). Soweit diesen nicht eine vollständige Zerstörung der organischen Substanz auf oxydativem Wege und Wägung des dabei entstehenden SO_4''-Ions als $BaSO_4$ zugrunde liegt, beruhen sie durchwegs auf einer Titration der Sulfhydrylgruppe des Glutathions mit Jodlösung, wobei die Annahme gemacht wird, daß die Umsetzung zwischen Glutathion und Jod quantitativ im Sinne der Gleichung[5]

$$2\,R-SH + J_2 = R-S-S-R + 2\,HJ$$

verlaufe. Vor längerer Zeit hat aber Okuda darauf hingewiesen[6], daß diese Annahme nicht zutrifft, sondern daß Glutathion mit Jod nach zwei Richtungen reagieren kann, nämlich

$$\text{(I)}\quad 2\,R-SH + J_2 = R-S-S-H + 2\,HJ \quad \text{und}$$
$$\text{(II)}\quad R-SH + 3\,J_2 + 3\,H_2O = R-SO_3H + 6\,HJ$$

und daß es nicht ohne weiteres gelingt, die Reaktion so zu leiten, daß sie ausschließlich im Sinne der Gleichung (I) abläuft.

Selbst wenn dies aber möglich wäre, so haftet doch allen jodometrischen Bestimmungsmethoden der grundsätzliche Nachteil an, daß an der Reaktion nur der Bruchteil des vorhandenen Glutathions teilnehmen kann, der jeweils in der Form des Sulfhydrats vorliegt. Bekanntlich ist aber Glutathion in der Nähe des Neutralpunkts ziemlich empfindlich gegen Sauerstoff (worauf ja seine Bedeutung als Oxydations-Reduktions-Katalysator im lebenden Organismus beruht); es hängt infolgedessen lediglich von zufälligen Umständen ab, ein wie großer Bruchteil des in einer biologischen Flüssigkeit enthaltenen Glutathions jeweils in Gestalt des Disulfids vorhanden ist und damit der Bestimmung entgeht.

Wir haben zunächst die Reaktion zwischen Glutathion und Jod eingehend untersucht, um festzustellen, ob es möglich ist, die Umsetzung zwischen Glutathion und Jod so zu leiten, daß sie aus-

---

[4] Ztschr. physiol. Chem. **200**, 121 (1931).

[5] Da es im folgenden nur auf die Sulfhydrylgruppe ankommt, wird der Kürze halber der Rest

$$\begin{matrix} HOOC-CH(NH_2)-C_2H_4-CO-NH \\ HOOC-CH_2-NH-CO \end{matrix}\!\!\rangle\, CH-CH_2- \quad (= C_{10}H_{16}O_6N_3)$$

weiterhin als R- bezeichnet werden.

[6] Zit. bei Lorant.

schließlich unter Bildung des Disulfids abläuft. Dies erwies sich als unmöglich.

Dagegen zeigte es sich, daß Glutathion mit nascierendem Brom innerhalb weniger Minuten quantitativ unter Bildung der Sulfosäure nach der Gleichung

$$R — SH + 3\,Br_2 + 3\,H_2O = R — SO_3H + 6\,HBr$$

reagiert, und daß auch die dehydrierte (Disulfid-)Form des Glutathions der ganz analogen Umsetzung

$$R — S — S — R + 5\,Br_2 + 6\,H_2O = 2\,R — SO_3H + 10\,HBr$$

fähig ist.

Wie aus den beiden Gleichungen hervorgeht, verbraucht ein Molekül Glutathion als Sulfhydrat 6 Atome Brom, als Disulfid dagegen deren fünf. Selbst in dem ungünstigsten Falle, daß alles Glutathion als Disulfid vorliege und als Sulfhydrat berechnet würde, könnte der dadurch bedingte Fehler also höchstens $^1/_6$ oder 16,7% ausmachen. Mit dieser Möglichkeit ist aber praktisch nicht zu rechnen. Überdies ist es, wie noch gezeigt werden wird, unschwer möglich, das gesamte vorhandene Glutathion vollständig in die Form des Disulfids oder in die Form des Sulfhydrats überzuführen.

Die Titration des Glutathions mit nascierendem Brom setzt voraus, daß das in biologischem Material enthaltene Glutathion zunächst isoliert wird. Wenn auch mit einiger Annäherung die Annahme von Tunnicliffe zutreffen mag, daß Jod in mit Trichloressigsäure enteiweißten Flüssigkeiten praktisch nur das Glutathion oxydiere, so ist doch mit Sicherheit anzunehmen, daß ein so energisches Oxydationsmittel wie nascierendes Brom sofort alle vorhandenen oxydablen Substanzen angreift und daß infolgedessen bei dem Versuch einer Titration ohne vorhergehende Isolierung viel zu hohe Werte erhalten würden.

Zur Isolierung des Glutathions bieten sich zwei Möglichkeiten:

1. Wie A. Fujita und D. Iwatake gezeigt haben [7], bildet Glutathion ein in Wasser sehr schwer lösliches Cadmiumsalz und ist infolgedessen mit Cadmium fällbar. Unsere Untersuchungen haben ergeben, daß die Schwerlöslichkeit des Glutathion-Cadmiums an sich zwar nicht zur quantitativen Fällung des Glutathions aus

[7] Biochem. Ztschr. **242**, 43 (1931).

stark verdünnten Lösungen ausreicht, daß das Glutathion aber auch in den höchsten Verdünnungen von Cadmiumhydroxyd (wie auch von verschiedenen anderen Hydroxyden) vollkommen adsorbiert wird und sich auf diese Weise quantitativ ausfällen läßt.

2. Die Silbersalze des Glutathions sind zwar in Säuren (sogar in verdünnter Essigsäure) leicht löslich; wie der eine von uns gefunden hat[8], wird aber Glutathion von Halogensilber sogar in salpetersaurer Lösung quantitativ adsorbiert[9]. (Auf einige sehr auffallende Beobachtungen, die bei der Untersuchung der Fällung des Glutathions durch Adsorption an Halogensilber gemacht wurden, wird im experimentellen Teil eingegangen werden.)

Was die Verwertbarkeit dieser beiden Fällungsmöglichkeiten zur Trennung des Glutathions von Begleitsubstanzen anlangt, so leuchtet ein, daß das Glutathion nach 1. zwar von Rhodan getrennt wird, weil Cadmiumrhodanid wasserlöslich ist, nicht aber von Harnsäure und von Hexose-Phosphorsäure, weil diese ebenfalls schwerlöslichen Cadmiumsalze bilden. Die Fällung nach 2. mit Silberhalogenid in stark saurer (salpetersaurer oder schwefelsaurer) Lösung scheidet dagegen das Glutathion von allen anderen in Betracht kommenden Substanzen mit einziger Ausnahme[10] von Rhodan.

Es schien deshalb naheliegend und aussichtsreich, durch Kombination dieser beiden Fällungsmöglichkeiten eine vollständige Isolierung des Glutathions von allen anderen in Betracht kommenden reduzierenden Substanzen zu bewirken. Überraschenderweise zeigte sich aber, daß diese Möglichkeit nicht besteht. Es ist nämlich weder möglich, zuerst die Silberchloridfällung vorzunehmen und an diese die Fällung mit Cadmium anzuschließen (weil sich das an Silberchlorid adsorbierte Glutathion auf keine Weise wieder in Lösung bringen läßt), noch kann man in der sauren Lösung des Cadmiumhydroxyd-Niederschlages die Adsorption des Glutathions

[8] Nicht veröffentlichte Versuche.

[9] Eine Untersuchung der Frage, ob es sich bei diesem Vorgang wirklich um eine Adsorption handelt oder ob etwa ein Komplexsalz gebildet wird, lag außerhalb des Rahmens unserer Arbeit.

[10] Ob durch die Fällung mit Halogensilber das Glutathion auch von Ergothionein getrennt wird, konnten wir nicht untersuchen, da es uns nicht gelang, Ergothionein im Handel zu erhalten. Das Cadmiumsalz des Ergothioneins ist nach A. Fujita und D. Iwatake ebenso wie das des Glutathions schwer löslich in Wasser.

an Silberchlorid vornehmen, weil diese in Gegenwart von Cadmiumsalzen nicht mehr quantitativ vor sich geht. Versetzt man nämlich eine (stark oder schwach saure) natriumchlorid-haltige Glutathionlösung mit Cadmiumsulfat und fällt nunmehr mit einem Silbersalz, so bleibt immer ein sehr erheblicher Bruchteil des Glutathions in Lösung (je nach den Bedingungen 30—50%). Es ist aber nicht möglich, an Silberchlorid adsorbiertes Glutathion durch Behandlung mit Cadmiumsulfat wieder in Lösung zu bringen, — auch nicht, wenn man das glutathion-haltige Silberchlorid mehrmals mit Cadmiumsulfat behandelt. Cadmiumsulfat stört also zwar die Adsorption des Glutathions an Silberchlorid, macht aber die einmal eingetretene Adsorption trotzdem nicht rückgängig, auch nicht in der Hitze.

Je nach der Zusammensetzung des Untersuchungsmaterials muß man also entweder die eine oder die andere Möglichkeit, das Glutathion zu fällen und damit von der Mehrzahl seiner Begleitsubstanzen zu isolieren, in Anwendung bringen. In rhodanarmem Milieu ist prinzipiell die Silberchloridfällung vorzuziehen; in rhodanreichen Flüssigkeiten wird man sich dagegen der Fällung mit Cadmium bedienen. Vergleiche beider Verfahren haben ergeben, daß man in den meisten biologischen Flüssigkeiten nach beiden Methoden fast [11] dieselben Resultate erhält, was ja auch in Anbetracht des geringen Gehaltes biologischer Flüssigkeiten (insbesondere von Blut und Serum) an in Betracht kommenden reduzierenden Fremdsubstanzen zu erwarten war. Nur im Speichel erhält man infolge seines hohen Rhodangehaltes bei der Fällung mit Silberchlorid viel höhere Glutathionwerte, als nach der Fällung mit Cadmiumhydroxyd. Bestimmt aber den Rhodangehalt im Speichel gesondert und bringt ihn in Abzug, so kommt man auch in diesem Falle zu fast demselben Ergebnis, wie auf dem Wege der Isolierung des Glutathions durch Fällung mit Cadmiumhydroxyd.

Im Gegensatz zu der Fällung des Glutathions mit Silberchlorid läßt sich die mit Cadmiumhydroxyd einer Mikromethode zugrunde legen, was die Durchführung einer Glutathionbestimmung mit nur 0,05—0,1 ccm Blut ermöglicht. Hierauf wird im methodischen Teil noch eingegangen werden.

[11] Vergleiche auch die Tabelle auf Seite 179.

2. Experimenteller Teil.

1) Glutathion und Jod.

Bekannte Mengen Glutathion wurden in ca. 5 ccm dest. Wasser gelöst und mit überschüssiger n/200-Jodjodkalilösung versetzt; das unverbrauchte Jod wurde nach 5 Minuten zurücktitriert.

I. 0,5 mg Glut. (Mol.-Gew. = 307) verbrauchten 0,82 ccm n/200 Jod,

II. 1,0 mg Glut. verbrauchte 1,25 ccm n/200 Jod.

Aus I. errechnet sich ein Jodverbrauch von 2,52 Atomen Jod pro Molekül Glutathion, aus II. ein solcher von 1,92 Atomen Jod pro Molekül Glutathion.

Zur Prüfung des Einflusses der Reaktionsdauer wurden dreimal je 0,5 mg Glutathion in ca. 20 ccm dest. Wasser gelöst, mit überschüssiger n/200-Jodlösung versetzt und das unverbrauchte Jod nach 15, 30 und 90 Minuten zurücktitriert.

I. 0,5 mg Glut. = 0,41 ccm n/200-Jod nach 15 Minuten,
II. 0,5 mg Glut. = 0,44 ccm n/200-Jod nach 30 Minuten,
III. 0,5 mg Glut. = 0,49 ccm n/200-Jod nach 90 Minuten.

Aus I. 1 Molekül Glutathion = 1,26 Atome Jod,
II. 1 Molekül Glutathion = 1,35 Atome Jod,
III. 1 Molekül Glutathion = 1,51 Atome Jod.

Aus diesen beiden Versuchsreihen ergibt sich als Nebenbefund, daß der Jodverbrauch pro Mol. Glutathion mit zunehmender Verdünnung der Lösung abnimmt, bzw. daß sich das Gleichgewicht in verdünnten Lösungen nur sehr langsam einstellt.

Ähnliche Resultate, wie bei den angegebenen Versuchen wurden in phosphat-gepufferten schwach sauren und schwach alkalischen Lösungen erhalten. Es gelang nicht, Bedingungen zu finden, unter denen ein Molekül Glutathion mit nur einem (oder mit 6) Atomen Jod reagiert oder unter denen wenigstens einigermaßen konstante und reproduzierbare Jodmengen verbraucht wurden. Die Untersuchungen in dieser Richtung wurden deshalb als aussichtslos aufgegeben.

2) Glutathion und nascierendes Brom.

Bekannte Mengen Glutathion wurden in wässeriger Lösung mit einigen Tropfen Natriumbromid-Lösung und bekannten Mengen m/1000-Kaliumbromat versetzt und mit Salzsäure stark angesäu-

ert. Nach 8 Minuten wurde das Reaktionsgemisch mit sekundärem Natriumphosphat, etwas festem Jodkali und einigen Tropfen Stärke versetzt und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert [12].

Ergebnisse:

0,5 mg Glut. verbr. die 1,96 ccm n/200-$Na_2S_2O_3$ äquiv. Menge Br,
1,0 mg Glut. verbr. die 3,90 ccm n/200-$Na_2S_2O_3$ äquiv. Menge Br,
0,4 mg Glut. verbr. die 1,56 ccm n/200-$Na_2S_2O_3$ äquiv. Menge Br,
0,2 mg Glut. verbr. die 0,79 ccm n/200-$Na_2S_2O_3$ äquiv. Menge Br,
2,1 mg Glut. verbr. die 8,21 ccm n/200-$Na_2S_2O_3$ äquiv. Menge Br.

Aus diesen Versuchen ergibt sich ein Bromverbrauch von genau 6 Atomen Brom pro Molekül Glutathion.

Dieselben Resultate wurden bei Versuchen mit kleinsten Mengen Glutathion erhalten, wobei mit m/10.000-Kaliumbromat oxydiert und mit n/1000-Thiosulfat zurücktitriert wurde:

0,05 mg Glut. verbr. die 0,98 ccm n/1000-$Na_2S_2O_3$ äquiv. Menge Br,
0,02 mg Glut. verbr. die 0,39 ccm n/1000-$Na_2S_2O_3$ äquiv. Menge Br,
0,01 mg Glut. verbr. die 0,20 ccm n/1000-$Na_2S_2O_3$ äquiv. Menge Br,
0,08 mg Glut. verbr. die 1,57 ccm n/1000-$Na_2S_2O_3$ äquiv. Menge Br.

Auch daraus folgt ein Verbrauch von 6 Atomen Brom pro Molekül Glutathion. Es entspricht also 1 ccm n/200-Thiosulfat $\frac{307}{200 \cdot 6} = 0{,}256$ mg Glutathion, 1 ccm n/1000-Thiosulfat 0,0512 mg Glutathion.

3) Fällung des Glutathions mit Cadmiumhydroxyd.

Obgleich Cadmiumsalze in verdünnten Glutathionlösungen keinen Niederschlag hervorbringen, wird Glutathion quantitativ mit ausgefällt, wenn man mit Cadmiumsulfat versetzt und eine zur

[12] Dieses von Treadwell und Mayr (F. P. Treadwell, Lehrb. d. analyt. Chemie, 8. Aufl., Bd. 2, S. 600) herrührende Oxydationsverfahren hat der eine von uns (H.) bereits zur Bestimmung kleinster Rhodamengen benutzt. Es sei darauf hingewiesen, daß es sich zur Bestimmung aller möglichen reduzierenden Substanzen eignet, da es bei schneller Durchführbarkeit sehr präzise Werte liefert. So haben gelegentliche Versuche ergeben, daß sich z. B. Harnsäure mit großer Schärfe durch Oxydation mit naszierendem Brom bestimmen läßt. Es ist sehr wahrscheinlich, daß sich auch die von R. Berg in die Mikrochemie eingeführten Komplexsalze des „Thionalids“ ($C_{10}H_7 . NH . CO . CH_2 . S . H$) auf dieselbe Weise titrimetrisch bestimmen lassen werden. Untersuchungen in dieser Richtung sind zurzeit im Gange.

Fällung des gesamten Cadmiums nicht ausreichende Menge Natronlauge zugibt: Bekannte Mengen Glutathion wurden in 10 ccm Wasser gelöst; diese Lösung wurde mit 5 ccm 5%igem Cadmiumsulfat und 1,3 ccm n 1-Natronlauge versetzt, der Niederschlag nach kurzem Stehen filtriert, ausgewaschen (es erwies sich als vorteilhaft, nicht mit Wasser, sondern mit einer ganz verdünnten Cadmiumsulfatlösung auszuwaschen), in 5 ccm 2 n-Salzsäure gelöst, und das Filter mit 10 ccm Wasser nachgewaschen. Zu der salzsauren Lösung wurden einige Tropfen n/1-Natriumbromid und 3 ccm n/1000-Kaliumbromat zugegeben und das Gefäß sofort gut verschlossen. Nach 8 Minuten wurde die freie Salzsäure mit 2,5 ccm gesättigter sekundärer Natriumphosphatlösung abgepuffert, etwas Jodkali und Stärke zugegeben und das unverbrauchte Brom mit Thiosulfat zurücktitriert. Dabei wurden folgende Resultate erhalten:

Gegeben: 0,20 0,40 0,50 0,60 mg Glutathion,
Gefunden: 0,19 0,39 0,51 0,59 mg Glutathion.

Zur Kontrolle wurden auch die Filtrate von Cadmiumhydroxyd samt den Waschflüssigkeiten mit Natriumbromid und Kaliumbromat versetzt, mit Salzsäure angesäuert und, wie oben angegeben, titriert. Der Thiosulfatverbrauch war in allen Fällen derselbe wie bei Leerversuchen, es war also alles Glutathion durch das Cadmiumhydroxyd ausgefällt worden.

Auch in den höchsten Verdünnungen wird Glutathion durch Cadmiumhydroxyd quantitativ gefällt, wie folgende Versuche zeigen:

Glutathion in Mengen von 0,01—0,05 mg wurde in 10 ccm Wasser gelöst, diese Lösung mit 2 ccm 5%igem Cadmiumsulfat und 0,4 ccm n/1-Natronlauge versetzt und weiter verfahren, wie oben angegeben; zur Lösung des Cadmiumhydroxyds wurden aber nur 3 ccm 2 n-Salzsäure und 3 ccm Wasser benutzt, um nicht zu große Flüssigkeitsmengen zu erhalten. Die Oxydation wurde in diesem Falle mit m/10.000-Kaliumbromat vorgenommen und das unverbrauchte Brom mit n/1000-Thiosulfat titriert.

Gegeben: 0,01 0,02 0,03 0,04 0,05 mg Glutathion.
Gefunden: 0,011 0,019 0,028 0,04 0,051 mg Glutathion.

Auf eine Kontroll-Titration der Filtrate wurde in diesem Falle verzichtet.

4) Verhalten von Glutathion gegenüber Halogensilber.

Fällt man eine glutathionhaltige Kochsalzlösung in neutralem oder saurem Milieu mit einem Silbersalz, so ist die merkwürdige Erscheinung zu beobachten, daß das Silberchlorid nicht in flockiger Form ausfällt, sondern einen sandigen Niederschlag bildet, der sich auf keine Weise zur Koagulation bringen läßt, sich nur sehr langsam und unvollkommen absetzt und große Neigung zeigt, beim Filtrieren trübe durchs Filter zu laufen. In gleicher Weise wie AgCl verhält sich auch AgBr, und selbst fertig gebildetes und bereits zusammengeballtes Halogensilber geht auf Zusatz von etwas Glutathion alsbald in die feinpulvrig-sandige Form über. Dabei wird das Glutathion quantitativ an das Halogensilber adsorbiert; im Filtrat vom Silberchlorid ist keine Spur von Glutathion nachweisbar.

Bei dem Versuch, das an das Silberchlorid adsorbierte Glutathion durch Oxydation mit Brom zu bestimmen, stießen wir auf große Schwierigkeiten. Zunächst wurden Natriumchlorid-haltige Glutathionlösungen in salpetersaurer (oder schwefelsaurer oder essigsaurer) Lösung mit Silbernitrat gefällt, das Silberchlorid ausgewaschen, durch Behandlung mit Natriumbromid in Silberbromid übergeführt, Bromat und Salzsäure zugesetzt, nach 8 Minuten mit einem großen Überschuß an Jodkali versetzt (um alles Silberbromid in Silberjodid zu überführen) und das unverbrauchte Brom (bzw. Jod) mit Thiosulfat zurücktitriert. Wir erhielten dabei immer nur etwa 70—75% des zugesetzten Glutathions, konnten aber trotzdem in den Filtraten vom Silberchlorid und den Waschflüssigkeiten niemals Glutathion nachweisen. Versuche unter den verschiedensten Bedingungen führten zu dem Ergebnis, daß Glutathion durch Salpetersäure (auch wenn sie durch Kochen mit Harnstoff nitritfrei gemacht ist) und überhaupt durch NO'_3-Ion nicht nur dehydriert, sondern anscheinend in anderer Weise tiefgehend angegriffen wird: Versetzt man eine bekannte Menge in Wasser gelöstes Glutathion mit Natriumbromid, Salpetersäure und Kaliumbromat und titriert nach einigen Minuten zurück, so findet man immer viel zu niedrige Zahlen; im Mittel erhält man nur 75% der Einwaage wieder; arbeitet man dagegen ganz analog mit anderen starken Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure), so

werden die richtigen Werte[13] gefunden. Der Versuch, das Silberchlorid und damit auch das Glutathion statt in salpetersaurer in schwefel- oder phosphorsaurer Lösung auszufällen, ergab kein besseres Resultat. Es wurden immer schwankende Werte erhalten, die sich in der Gegend von 70—75% bewegten. Dieses Ergebnis, das offenbar auf das NO'_3-Ion des zur Fällung des Silberchlorids benutzten Silbernitrats zurückzuführen war, legte den Gedanken nahe, im ganz nitrat-freien Milieu zu arbeiten. Wir verwendeten deshalb das Silberlactat, von dem sich in der Wärme leicht n/1-Lösungen herstellen lassen, die auch in der Kälte in übersättigtem Zustand recht beständig sind, namentlich wenn man sie kräftig mit Milchsäure ansäuert.

Bei der Titration des aus stark schwefelsaurer Lösung in Gegenwart von Glutathion aus Natriumchlorid und Silberlactat erzeugten AgCl-Niederschlages erhielten wir nun mit großer Konstanz 83—84% (also im Mittel $^5/_6$ = 83,3%) der Einwaage wieder; ein Ergebnis, das sich kaum anders deuten läßt, als daß bei der Fällung das Glutathion dehydriert wird. Um eine Oxydation des Glutathions während des Auswaschens durch den Sauerstoff der Luft handelt es sich zweifellos nicht; ebensowenig um eine Dehydrierung durch im Wasser gelösten Sauerstoff. Arbeitet man nämlich mit ausgekochten Lösungen und titriert den Niederschlag sofort nach seiner Erzeugung in der Fällungsflüssigkeit, also ohne ihn erst auszuwaschen oder sonstwie der Luft auszusetzen, so erhält man ebenfalls nur 83% der Einwaage wieder, wie folgendes Beispiel zeigt: Ein Gemisch von 3 ccm n/1-Natriumchlorid, 10 ccm Wasser, 0,05 mg Glutathion und 6 ccm n/1-Schwefelsäure wurde mit 4 ccm n/1-Silberlactat gefällt. Sofort nach der Fällung wurden zu dem Reaktionsgemisch 5 ccm n/1-Natriumbromid und 3 ccm m/1000-Kaliumbromat gegeben und der Kolben verschlossen; nach 8 Minuten wurde mit sekundärem Natriumphosphat abgepuffert und nach Zugabe von 1,5 gr Jodkali und 20 Tropfen Stärke mit Thiosulfat titriert. Verbrauch: 1,99 ccm n/200-Thiosulfat. Ein analog behandelter Leerversuch verbrauchte 3,61 ccm n/200-Thiosulfat.

[13] Ein Ergebnis von 75% würde auf eine Reaktion deuten, bei der sich ein Molekül Glutathion auf 4½ Atomen Brom umsetzt; dafür läßt sich aber keine theoretische Deutung geben.

Daraus folgt: 3,61 — 1,99 = 1,62 ccm n/200-Thiosulfat; 1,62 . 0,256 = 0,0413 mg Glutathion = 82,6%.

Der Befund, daß das Glutathion bei der Fällung des Silberchlorids und Adsorption an dieses dehydriert wird, hat sich an einer großen Zahl von Versuchen bestätigen lassen[14].

Für die analytische Anwendung des Prozesses ist diese Erscheinung nur vorteilhaft; es wird auf diese Weise alles Glutathion in die Form des Disulfids überführt, einerlei, ob es vorher ganz oder teilweise als Sulfhydrat vorgelegen hat.

5) Beeinflussung der Adsorption an Silberchlorid durch Cadmiumsulfat.

Wie bereits erwähnt, schien es naheliegend, im biologischen Material enthaltenes Glutathion zunächst mit Cadmiumhydroxyd zu fällen, diesen Niederschlag in Schwefelsäure zu lösen, in dieser Lösung einen Niederschlag von Silberchlorid zu erzeugen und das an diesen Niederschlag adsorbierte Glutathion titrimetrisch zu bestimmen. Bei Versuchen mit eingewogener Glutathion wurden aber viel zu niedrige Werte erhalten. Eine Erklärung hiefür konnte nur in einer Störung der Adsorption des Glutathions an Silberchlorid durch das Cadmiumsulfat gesucht werden. Daß dies tatsächlich der Fall ist, zeigen folgende Versuche: 0,4 mg Glutathion in 10 ccm Wasser und 3 ccm n/1-Natriumchlorid wurden mit 5 ccm 5%igem Cadmiumsulfat und 5 ccm n/1-Schwefelsäure versetzt und mit 5 ccm n/1-Silberlactat gefällt. Nach kurzem Stehen wurde die über dem Halogensilber stehende Flüssigkeit abdekantiert, mit 5 ccm Natriumbromid und 3 ccm m/1000-Kaliumbromat versetzt und wie beschrieben titriert. Sie zeigte einen Gehalt von 0,16 mg Glutathion. Die Titration des ausgewaschenen Halogensilberniederschlags ergab dementsprechend, daß von den gegebenen 0,4 mg Glutathion nur 0,25 mg absorbiert worden waren.

Ganz ähnliche Ergebnisse wurden bei Variation der Cadmiumsulfatmenge und der Acidität der Fällungsflüssigkeit erhalten; es

[14] Setzt man aber das Glutathion dem Reaktionsgemisch erst nach der Fällung des Silberchlorids zu, so erhält man 100% der Einwaage wieder. Die Dehydrierung erfolgt also während des Fällungsprozesses. Eine theoretische Deutung dieser Erscheinung vermögen wir nicht zu geben.

erwies sich als unmöglich, Bedingungen aufzufinden, unter denen die adsorptive Fällung des Glutathions mit Silberchlorid auch in Gegenwart von Cadmiumsulfat quantitativ verläuft.

Andererseits ist es aber nicht möglich, glutathionhaltigem Silberchlorid das Glutathion ganz oder teilweise durch Behandlung mit Cadmiumsulfat wieder zu entziehen: In einer Reihe von Versuchen wurde mit bekannten Mengen Glutathion beladenes Silberchlorid längerer Zeit mit saurem und neutralem Cadmiumsulfat-Lösungen verschiedener Konzentration sowohl in der Kälte als auch auf dem Wasserbad behandelt und in den vom Silberchlorid abgegossenen Flüssigkeiten der Glutathion-Gehalt bestimmt. Sie erwiesen sich ausnahmslos als glutathionfrei; die Kontrollbestimmungen des am Silberchlorid verbliebenen Glutathions ergaben immer die Einwaage wieder.

3. Methodischer Teil.

A. Makromethoden.

1. Isolierung des Glutathions mittels Cadmiumhydroxyd.

Erforderliche Lösungen: 20%ige Trichloressigsäure, 4%ige Natronlauge (= n/1), 5%ige Cadmiumsulfatlösung (5 gr $CdSO_4 . {}^8/_3\ H_2O$ in 100 ccm Wasser), ca. 2 n-Salzsäure (20 ccm 38%ige Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 mit Wasser auf 100 ccm verdünnt), 10%ige Bromnatriumlösung (10 g Natriumbromid in 100 ccm Wasser gelöst), m/1000-Kaliumbromatlösung (0,167 g Kaliumbromat im Liter), kaltgesättigte Na_2HPO_4-Lösung, Stärke-Kochsalzlösung (vgl. Mikrochemie **16,** S. 147, Fußnote), n/200-Thiosulfat.

1 (oder 2) ccm Blut, Serum oder Plasma werden mit 6 ccm Wasser und 1 (oder 2) ccm 20%iger Trichloressigsäure versetzt, gut umgeschüttelt und durch ein Faltenfilter in ein trockenes Gefäß filtriert (wenn die ersten Tropfen trüb sind, werden sie nochmals durch dasselbe Filter gegeben). Vom Filtrat werden 4 (bzw. 5) ccm (entsprechend 0,5 bzw. 1,0 ccm Ausgangsmaterial) in einem 100 ccm Erlenmeyerkolben mit etwas Wasser verdünnt und mit n/1-NaOH neutralisiert (der Verbrauch an Natronlauge beträgt

bei Serum oder Plasma etwa 1 ccm, bei Vollblut etwa 0,6—0,7 ccm pro ccm im Filtrat enthaltener 20%iger Trichloressigsäure [15]).

Dann versetzt man die Lösung mit 5 ccm 5%iger Cadmiumsulfatlösung und 1,3 ccm n/1-Natronlauge, schüttelt gut um und läßt einige Minuten lang ruhig stehen. Der Niederschlag wird durch ein kleines Filter (SCHLEICHER und SCHÜLL No. 595 oder 597, 7 cm Durchmesser) abfiltriert und 4 mal mit verdünnter Cadmiumsulfatlösung (3—4 Tropfen der 5%igen Lösung in ca. 80—100 ccm Wasser) ausgewaschen. Dann gibt man in den Erlenmeyerkolben 0,5 ccm 2/n-Salzsäure und einige ccm Wasser und löst damit den zurückgebliebenen Rest des Niederschlags auf, setzt den Trichter mit der Hauptmenge des Niederschlags auf den Kolben, bringt den Niederschlag durch allmähliches Auftropfen von 4—5 ccm 2/n-Salzsäure in Lösung und wäscht das Filter mit ca. 20 ccm Wasser und 0,5 ccm 2 n-Salzsäure nach. Zu der salzsauren Lösung des Niederschlags gibt man 1 ccm 10%ige Natriumbromidlösung und 3 ccm m/1000-Kaliumbromatlösung, verschließt den Kolben sofort mit einem gut passenden Gummistopfen, schüttelt um und läßt das Ganze 8 Minuten lang stehen. Dann versetzt man das Reaktionsgemisch mit 2,5 ccm kalt gesättigter sekundärer Natriumphosphatlösung und ca. 20 mg festem Jodkali, verschließt den Kolben sofort wieder und schüttelt etwa eine halbe Minute lang kräftig um. Das ausgeschiedene Jod wird nach Zusatz von 5 Tropfen 1%iger Stärke-Kochsalzlösung mit n/200-Thiosulfat titriert.

Ein vollständig durchgeführter Blindversuch ist bei Anwendung reiner Reagenzien entbehrlich und kann durch ein Gemisch von 5—6 ccm 2/n-Salzsäure, 20 ccm Wasser und 1 ccm Natriumbromidlösung ersetzt werden, das ebenfalls mit 3 ccm m/1000-Kaliumbromatlösung versetzt und wie beschrieben weiter verarbeitet wird.

Berechnung: Bezeichnet man die angewandte Menge Ausgangsmaterial mit a, den Verbrauch an n/200-Thiosulfat im Blindversuch mit b und den Verbrauch an Thiosulfat im Hauptversuch mit c (alles in ccm gerechnet), so ist $\frac{b-c}{a} \cdot 25{,}6 = \text{mg\%}$ Glutathion.

[15] Speichel wird am besten auf folgende Weise enteiweißt: Der Speichel wird gleich nach der Entnahme durch Zentrifugieren geklärt. 3 ccm des Zentrifugats werden mit 3 ccm Wasser und 3 ccm 10%iger Trichloressigsäure versetzt, gut umgeschüttelt und filtriert. Vom Filtrat werden 3 ccm (entsprechend 1 ccm Speichel) mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge neutralisiert und wie angegeben weiter verarbeitet.

Bemerkung: Bei der Verarbeitung des Cadmiumhydroxyd-Niederschlags wird ein kleiner Teil des Glutathions durch den Sauerstoff der Luft dehydriert; dadurch entstehen aber keine erheblichen Fehler, da Glutathion gegen Luftsauerstoff nicht so empfindlich ist, wie vielfach angenommen wird. Bei einem gelegentlichen Versuch wurde durch eine Lösung von 0,5 mg Glutathion in 20 ccm n/1-Natronlauge ¼ Stunde lang ein lebhafter Luftstrom geleitet. Die nachfolgende Titration ergab 0,46 mg Glutathion = 92%, woraus sich leicht errechnen läßt, daß sogar unter diesen extremen Bedingungen nur 48% des vorhandenen Glutathions der Dehydrierung anheimgefallen waren. Man kann aber auch diesen kleinen Fehler noch vermeiden, wenn man in die salzsaure Lösung des Cadmiumhydroxyd-Niederschlages eine kleine Menge (0,05—0,10 g) Zinkstaub gibt, gut umschüttelt und das Bromnatrium und Kaliumbromat erst zugibt, wenn alles Zink restlos in Lösung gegangen ist.

2) Isolierung des Glutathions mittels Chlorsilber.

Erforderliche Lösungen: 20%ige Trichloressigsäure, 6%ige Kochsalzlösung (= ca. n/1), ca. n/1-Schwefelsäure, ca. n/1-Silberlactatlösung, 10%ige Natriumbromidlösung, m/1000-Kaliumbromat, ca. 2/n-Salzsäure, kaltgesättigte Na_2HPO_4-Lösung, Stärke-Kochsalzlösung und n/200-Thiosulfat.

Silberlactatlösung: 20 g käufliches Argent. lactic. ($C_3H_5O_3Ag$. H_2O; M.-G. = 215) werden in einer Mischung von 10 ccm konz. Milchsäure (d = 1,21) und 80 ccm Wasser in der Hitze gelöst, die zunächst meist gelblich gefärbte Lösung solange gekocht, bis sie fast farblos oder trübe-grau geworden ist, und dann von dem sich immer abscheidenden metallischen Silber abfiltriert. Die Lösung bleibt auch in der Kälte stundenlang klar; über Nacht pflegt sich eine große Menge Silberlactat auszuscheiden, doch kann dieses durch Erwärmen leicht wieder in Lösung gebracht werden. Die Lösung (und auch das feste Salz) sind ungemein lichtempfindlich und müssen deshalb unter völligem Lichtabschluß aufbewahrt werden. Wenn sich aus der Lösung metallisches Silber ausgeschieden hat, so muß sie vor Gebrauch filtriert werden.

Die zu untersuchende Flüssigkeit wird wie bei 1) enteiweißt; das mit Wasser auf 10—15 ccm verdünnte Filtrat vom Eiweiß wird in einem 100 ccm-Erlenmeyerkolben mit 3 ccm 6%iger Kochsalz-

lösung (= ca. n/1) und 7—8 ccm n 1-Schwefelsäure versetzt, mit 5 ccm Silberlactatlösung gefällt und etwa 1 Minute lang geschüttelt, sodaß sich der Niederschlag zusammenballt. Dann werden die Wände des Kolbens mit Wasser abgespült und der Kolben einige Minuten lang ins Dunkle beiseite gestellt. Wenn sich der Niederschlag abgesetzt hat[16], gießt man die überstehende Flüssigkeit vorsichtig möglichst restlos ab, ersetzt sie durch Wasser, schüttelt um, läßt etwas stehen, bis der Niederschlag sich wieder abgesetzt hat und wiederholt dies solange, bis die abgegossene Flüssigkeit neutral gegen Lackmus reagiert. (Der Niederschlag setzt sich um so rascher und vollkommener ab, je weiter das Auswaschen fortschreitet.) Dann gibt man auf den Niederschlag 10 ccm Wasser, zerteilt etwa vorhandene grobe Stücke mit einem Glasstab, versetzt mit 5 ccm 10%iger Natriumbromidlösung und schüttelt gut um. Nach kurzem Stehen gibt man 3 ccm m/1000-Kaliumbromatlösung und 5 ccm 2 n-Salzsäure zu, verschließt den Kolben sofort mit einem gut passenden Gummistopfen und läßt das Reaktionsgemisch 8 Minuten lang stehen. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Salzsäure durch Zusatz von 2,5 ccm kaltgesättigter sekundärer Natriumphosphatlösung abgestumpft, 1 g festes Jodkali zugegeben, der Kolben wieder verschlossen und etwa 1 Minute lang kräftig geschüttelt. Das ausgeschiedene Jod wird nach Zugabe von 20 Tropfen Stärke mit n 200-Thiosulfat titriert. (Während der Titration ist gut umzuschütteln; die letzten Tropfen müssen langsam zugegeben werden, weil sie sich nicht augenblicklich in der großen Niederschlagsmenge verteilen. Der Umschlag von graugrün in rein hellgelb ist so vollkommen scharf, daß die Unsicher-

[16] In Gegenwart von Glutathion setzt sich Silberchlorid nur langsam ab; unter den angegebenen Bedingungen ist das Silberchlorid aber in relativ so großer Menge vorhanden, daß sich der Niederschlag gut weiter verarbeiten läßt. Die Dekantierung ist der Filtration nicht nur ihrer raschen Ausführbarkeit halber vorzuziehen, sondern auch deshalb, weil es beim Filtrieren des Silberchlorids erforderlich würde, das Filter ebenfalls in die Titrationsflüssigkeit zu verbringen, wodurch die Erkennung des Endpunktes der Titration wesentlich erschwert würde. Die Filter adsorbieren nämlich etwas Jod und etwas Stärke, färben sich dadurch blau und werden bei der Titration mit Thiosulfat nur sehr langsam entfärbt. — Die beim Dekantieren durch Abschwimmen von Halogensilber bedingten Verluste sind, wie zahlreiche Versuche gezeigt haben, so gering, daß sie nicht nachweisbar sind.

heit der Titration höchstens einen Tropfen n/200-Thiosulfat beträgt. Bei künstlichem Licht ist die Titration allerdings nicht möglich. Ein Leerversuch ist immer erforderlich, da das Ergebnis der Titration etwas von der Beleuchtung abhängig ist.)

Berechnung: (Bezeichnung wie oben): $\frac{b - c}{a} \cdot 30{,}7 =$ mg% Glutathion.

B. Mikromethode.

Erforderliche Lösungen: 20%ige Trichloressigsäure, 5%iges Cadmiumsulfat, n/1-Natronlauge, 2/n-Salzsäure, m/10.000-Kaliumbromat, 10%iges Natriumbromid, kalt gesättigte Lösung von sekundärem Natriumphosphat, Stärkelösung, n/1000-Natriumthiosulfat.

0,1 (0,05) ccm Blut wird gut mit 0,1 (0,05) ccm 20%iger Trichloressigsäure gemischt und zentrifugiert. Zu der überstehenden Flüssigkeit, die vollkommen klar sein muß, gibt man 0,8 (0,9) ccm Wasser, mischt gut durch und zentrifugiert wieder. (Anders lassen sich so kleine Mengen Blut nicht einwandfrei mit Trichloressigsäure enteiweißen.) Vom klaren Zentrifugat werden 0,5 ccm (entsprechend 0,05 [0,025] ccm Blut) in einem Becherglas von 50 ccm Inhalt mit 2—3 ccm Wasser, 2,5 ccm 5%iger Cadmiumsulfatlösung und 0,6 ccm n/1-Natronlauge versetzt, der Niederschlag nach kurzem Stehen durch ein Filter von 5½ cm Durchmesser abfiltriert und 4mal mit verdünnter Cadmiumsulfatlösung nachgewaschen. Dann setzt man den Trichter auf ein weites, kurzes Reagensglas (ca. 25 : 120 mm), löst den Niederschlagsrest im Becherglas in 0,5 ccm 2/n-Salzsäure, gießt diese Lösung durch das Filter mit dem Niederschlag, bringt diesen mit etwa 2,5 ccm Salzsäure in Lösung und wäscht das Becherglas und das Filter mit ca. 2—3 ccm Wasser nach. Zu der Lösung des Niederschlags gibt man 3 Tropfen 10%ige Natriumbromidlösung und 2 ccm m/10.000-Kaliumbromatlösung, verschließt das Gefäß sofort mit einem gut passenden Gummistopfen, gibt nach 8 Minuten 1,5 ccm kaltgesättigte Na_2HPO_4-Lösung und einige Milligramm feinpulverisiertes Jodkali zu, verschließt wieder, schüttelt gut um und titriert nach Zusatz von 1 Tropfen Stärke-Kochsalzlösung das ausgeschiedene Jod mit n/1000-Thiosulfat. Ein Leerversuch

ist stets erforderlich, kann aber auch analog wie bei der Makromethode in abgekürzter Form durchgeführt werden.

Berechnung: $\frac{b-c}{a} \cdot 5{,}12 = \text{mg\% Glutathion.}$

Eine Anzahl von Kontroll-Analysen sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Material	Angew. Menge ccm	Methode	Gefundenes Glut. mg	Gefundenes Glut. entspr. mg %	Gegeb. bzw. zuges. mg Glut.	Insges. gefund. mg. Glut.	Gefund. bezw. wiedergef. mg. Glut.	Fehler in mg Glutathion	Fehler in % des Zusatzes
Aq. dest.		$Cd(OH)_2$			0,20		0,202	+ 0,002	+ 1,0
„		„			0,50		0,478	— 0,022	— 4,4
„		„			0,60		0,590	— 0,010	— 1,7
„		„			0.60		0,590	— 0,010	— 1,7
„		AgCl			0,50		0,480	— 0,020	— 4,0
„		„			0,50		0,450	— 0,050	—10,0
„		„			0,50		0,490	— 0,010	— 2,0
Speichel	1,0	$Cd(OH)_2$	0,154	15,4	0,39	0,525	0,371	— 0.019	— 5,1
„	0,75	AgCl	0,270	s.Anm.	0,50	0,785	0,515	+ 0,015	+ 3,0
Plasma A.	1,0	$Cd(OH)_2$	0,065	6,5	0,50	0,480	0,415	— 0.085	—17,0
Plasma B.	0,67	AgCl	0,052	7,8*	0,33	0,374	0,322	— 0,008	— 2,4
„	0,67	$Cd(OH)_2$	0,120	18,0*	0,33	0,420	0,300	— 0,030	— 9,1
Plasma C.	0,10	Mikro-$Cd(OH)_2$	0,0128	12.8*	0,0200	0,0323	0,0195	— 0,0005	— 2 5
„	0,875	$Cd(OH)_2$	0,125	14,3*					
„	0,800	AgCl	0,077	9,6*					
Vollblut A.	1,0	$Cd(OH)_2$	0,458	45,8					
„	1,0	AgCl	0,490	49,0					
„	0,05	Mikro-$Cd(OH)_2$	0,026	52,0					
„	0,45	nach Tunnicliffe (z. Vergl.	0,32	71,0					

Anmerkung. Da bei diesem Versuch das im Speichel enthaltene Rhodan als Glutathion miterfaßt wurde, ist eine Umrechnung in mg% unterblieben. Der Versuch wurde nur ausgeführt, um festzustellen, ob zugesetztes Glutathion auch im Speichel nach der Silberchlorid-Methode richtig wiedergefunden wird.

* Wie bereits im Text erwähnt, werden bei der Fällung des Glutathion mit $Cd(OH)_2$ noch andere Substanzen mitbestimmt; man erhält deswegen im Plasma noch der $Cd((OH)_2$-Methode immer etwas höhere Werte, als nach der AgCl-Methode. Eine so große Differenz, wie im Falle des Plasmas B, ist sonst nie mehr zur Beobachtung gekommen.

Über den Nachweis kleiner Mengen Platin in Mineralien, Legierungen, Abfällen etc. Abtrennen und Konzentrieren des Platins durch Mitreissen mit ausgefälltem Tellur.

Von

S. Kühnel Hagen.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium A. der Technischen Hochschule (Professor Dr. I. A. Christiansen), Kopenhagen.
Abteilung für qualitative Analyse.

(Eingelangt am 2. März 1936.)

1. Eine Abänderung der Jodidreaktion auf Platin.

Bekanntlich ruft Kaliumjodid in Lösungen von Platin (und anderen Platinmetallen, z. B. Palladium) eine rosa bis braunrote Farbe hervor [1], wobei Zusatz von Säure die Reaktion begünstigt; in alkalischer Lösung tritt die Reaktion nicht ein.

Nur Platin(IV)-, nicht aber Platin(II)verbindungen geben diese Reaktion, was aus den folgenden Versuchen hervorgeht. Versetzt man eine Lösung von $H_2[PtCl_6]$ mit Salzsäure und SO_2-Wasser und kocht bis alles SO_2 ausgetrieben ist, so findet man die Jodidreaktion sehr abgeschwächt. Gibt man zu einer Lösung von $H_2[PtCl_6]$ wenig Natriumtellurit, Salzsäure und SO_2 und kocht, so wird alles Tellur ausgefällt und im Filtrat läßt sich Platin nach dem Auskochen von SO_2 mittels Kaliumjodid überhaupt nicht mehr nachweisen. Erst nach Oxydation, z. B. mit Bromwasser und Auskochen des Broms, tritt die Kaliumjodidreaktion wieder ein.

[1] F. Field, Chem. News **43**, 75; Ref. Ztschr. analyt. Chem. **22**, 252 (1883)

Offenbar wird die Reduktion von Pt (IV) zu Pt (II) durch TeO_3'' katalysiert.

F. Field gibt die Empfindlichkeit der KI-Reaktion zu 0,0005 mg Pt an. In Übereinstimmung hiermit ist gefunden, daß man noch 0,5 γ Pt/cm³ in etwa 0,4 n salzsaurer Lösung nachweisen kann, wenn man einen reichlichen Überschuß (etwa 0,1 g) an Kaliumjodid zugibt. Viele Reduktionsmittel, z. B. SO_2 und H_2S, verhindert nach Field die Reaktion. Dasselbe gilt selbstverständlich auch für viele Oxydationsmittel, die Jodion zu Jod oxydiert. Auch Anwesenheit farbiger Ionen und solche, die mit Kaliumjodid in saurer Lösung farbige Verbindungen bilden, stören. Durch Tellur wird in mineralsaurer Lösung eine ähnliche Farbe hervorgerufen. Gold stört in kleinen Mengen nicht, größere Mengen, etwa von 0,5 mg, geben eine stark gelbe bis braungelbe Farbe.

Ein Teil dieser Störungen kann aufgehoben werden, wenn man die Reaktion statt in mineralsaurer in essigsaurer Lösung ausführt, da manche Oxydationsmittel mit Kaliumjodid in essigsaurer Lösung nicht oder sehr langsam reagieren. Auch TeO_3'' reagiert in essigsaurer Lösung nicht mit KI. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist nicht wesentlich geringer als in mineralsaurer Lösung. 0.002 mg Pt lassen sich einwandfrei nachweisen, wenn man, wie unten beschrieben, verfährt, also in einem Schlußvolum von etwa 6 cm³.

Ausführung der Reaktion: Die saure Lösung, die Pt in vierwertiger Form enthalten muß, wird bis fast zur Trockne eingedampft, und der Rückstand mit wenigen Kubikzentimetern Wasser aufgenommen. Die Lösung wird gerade aufgekocht und eventuell filtriert, mit Natronlauge alkalisch gemacht, abgekühlt und etwas Kaliumjodid (etwa 0,1—0,2 g) eingetragen. Darauf gibt man reichlich Essigsäure (4—5 cm³) zu. Bei Anwesenheit von Platin tritt zugleich oder bei kleinen Mengen nach einiger Zeit eine rotbraune, bei kleinen Mengen rosa, Farbe auf.

Empfindlichkeit: etwa 0,002 mg. Die Reaktion wird von vielen Reduktionsmitteln und von gefärbten Ionen verhindert. Gold stört in Mengen unter 0,5 mg nicht. Die Verhältnisse bei anderen Platinmetallen sind hier nicht untersucht worden. Palladium gibt bekanntlich eine ähnliche Reaktion.

2. Abtrennen und Konzentrieren kleiner Mengen Platin (eventuell anderer Platinmetalle) durch das Ausfällen mit Tellur.

Es ist oft von Bedeutung, sehr kleine Mengen Edelmetalle in Mineralen, Legierungen, Werkstoffen, Abfällen usw. nachweisen zu können. Eine Abtrennung und Anreicherung des Platins auf ein kleines Volumen läßt sich dadurch erzielen, daß man die Probelösung mit etwas telluriger Säure versetzt und dann das Tellur aus salzsaurer Lösung mittels schwefliger Säure reduziert. Kleine Mengen Platin werden dadurch fast vollständig und größere Mengen teilweise, von den Reduktionsbedingungen abhängig, vom Tellur mitgerissen. K. Brauner und B. Kuzma [2] haben einige Versuche über die Mitfällung anderer Metalle bei der Reduktion von Tellur ausgeführt; sie fanden, daß zahlreiche Schwermetalle, besonders Kupfer und Quecksilber, in beträchtlichen Mengen mitgerissen wurden. Die Reduktionen wurden in ziemlich schwach mineralsauren Lösungen, die mit SO_2 beinahe gesättigt waren, ausgeführt, wobei die Reaktionsdauer (bei 100° C) mehrere Stunden betrug.

Eine Wiederholung diesbezüglicher Versuche in stark saurer Lösung bei geringerer SO_2-Konzentration ergab, daß die meisten Metalle entweder gar nicht oder in ganz verschwindenden Mengen mit Tellur ausgefällt wurden; eine Ausnahme bilden nur Pt-, Au-, Se-, Mo- und Hg-Salze.

Da die Schnelligkeit der Tellurreduktion und die Form und Filtrierbarkeit des reduzierten Tellurs von der Säurekonzentration sehr abhängig sind, wurden einige Versuche ausgeführt, um die günstigsten Reduktionsbedingungen festzustellen.

Die Versuche wurden in Erlenmeyer-Kolben (250 cm³) vorgenommen; die Versuchslösungen enthielten 0,05 mg Pt, 65 mg Te als 10 cm³ einer 0,1 molaren Lösung von Na_2TeO_3, 10 cm³ gesättigtes SO_2-Wasser und wechselnde Mengen von Salzsäure. Die Lösungen wurden auf 60 cm³ verdünnt, langsam zum Kochen erwärmt (etwa 5 Minuten), dann wurde der Kolben verschlossen, ¼ Stunde stehen gelassen, abgekühlt und das ausgefällte Tellur durch Schleicher-&-Schüll-Filter (Schwarzband) filtriert. Nach Auswaschen wurde das Filter mitsamt dem Tellur verbrannt und im

[2] B. **40**, 3362 (1907).

Quarztiegel vor einem Mekerbrenner ½ Stunde stark geglüht. Dann wurde mit warmem Königswasser behandelt, fast zur Trockne eingedampft und wie unter 1 weiter behandelt. Man erhielt immer sehr starke Pt-Reaktionen. Es zeigte sich, daß die Säurekonzentration bei 2 bis 3 normal liegen durfte. Bei kleineren Konzentrationen verlief die Reduktion zu langsam, bei höheren wurde das Tellur zu feinkörnig ausgefällt.

Zur Überprüfung der Trennungsmöglichkeit sehr kleiner Pt-Mengen in verschiedenen Mischungen wurden nachstehende Versuche angestellt. Die Prüfung auf Platin erfolgte durch die unter 1 angegebene Jodidreaktion.

Versuchsreihe I.

(Pb, Ag, Cu, Co, Ni, Cr.)

Mischung von je 10 cm³ der 0,2 molaren Lösungen der Nitrate. Gehalt: 410 mg Pb, 220 mg Ag, 130 mg Cu, 120 mg Co, 120 mg Ni, 100 mg Cr. Gesamtgehalt 1,1 g Metall. Zu dieser Mischung wurde zugesetzt:

a) 0 mg Pt (Blindversuch),

b) 0,01 mg Pt und

c) 1,00 mg Pt.

Zu den Lösungen wurden 6 cm³ konz. Salzsäure und 2 cm³ konz. Salpetersäure zugefügt, beinahe zur Trockne eingedampft und zweimal mit 5 cm³ konz. Salzsäure abgeraucht, um die Salpetersäure vollständig zu entfernen, dann mit 40 cm³ Wasser versetzt, aufgekocht, abgekühlt und von den Chloriden abfiltriert. Zu dem Filtrat wurden 5 cm³ 0,1 molaren Natriumtellurit und 20 cm³ konz. Salzsäure gegeben und mit Wasser bis auf 100 cm³ verdünnt. Die Lösung wurde in einem 250 cm³ fassenden Erlenmeyer-Kolben mit 10 cm³ gesättigtem SO_2-Wasser versetzt, langsam zum Kochen erwärmt und im verschlossenen Kolben ¼ Stunde ohne weiteres Erwärmen stehen gelassen.

Reduktionsbedingungen: Gesamtvolumen: 110 cm³, Te: 65 mg, HCl: 2,2 N, SO_2: etwa 0,3 M.

Nach Abkühlen wurde filtriert, das ausgefällte Tellur mit kochendem Wasser gewaschen, das Filter verbrannt, ½ Stunde

stark geglüht, und der Rest mit warmem Königswasser behandelt. Dann weiter wie unter 1. beschrieben.

a) Pt-Reaktion war ausgesprochen negativ. Die Flüssigkeit nahm allmählich eine schwache gelbe Farbe an. Bei einem anderen Versuch, wo das Auswaschen nur mit kaltem Wasser vorgenommen war, tritt diese Färbung sofort und von störender Stärke ein (wohl von Blei herrührend).
b) Pt-Reaktion war stark positiv (rosa).
c) Pt-Reaktion war stark positiv (rotbraun).

Das Mitreißen des Pt in Versuch c war beinahe quantitativ, denn nach Verdünnen auf das Hundertfache ergab sich dieselbe Farbintensität der Jodidreaktion wie diejenige einer Vergleichslösung von berechnetem Gehalt.

Bei allen Versuchen blieb ein verschwindend kleiner Glührest übrig, der sich nicht in Königswasser löste.

Versuchsreihe II.

(Bi, Cd, Hg, Fe, Mn.)

Mischung von 0,2 mol.-Lösungen der Chloride. Gehalt: 420 mg Bi, 220 mg Cd, 400 mg Hg, 220 mg Fe, 220 mg Mn : 1,5 g Metall.
a) 0 mg Pt und
b) 0,01 mg Pt zugefügt.

Zu der Lösung (70 cm^3) der Chloride wurden 10 cm^3 Tellurit-lösung und 20 cm^3 konz. Salzsäure gegeben, dann wie in Versuchsreihe I mit 20 cm^3 SO_2-Wasser reduziert. Es erwies sich hier, wegen des Wismuts, als notwendig, mit 100 cm^3 siedender 2 n-Salzsäure, der 10 cm^3 SO_2-Wasser zugesetzt wurden, das ausgefällte Tellur auszuwaschen.

Reduktionsbedingungen: Gesamtvol.: 120 cm^3, Te: 130 mg, HCl: 2 N, SO_2: etwa 0,5 M.
a) Pt-Reaktion war ausgesprochen negativ. Bei längerem Stehen entstand eine sehr schwache, rein gelbe Farbe.
b) Pt-Reaktion war sehr deutlich positiv, jedoch nicht ganz quantitativ.

Auch bei diesen Versuchen blieb ein in Königswasser unlöslicher, verschwindend kleiner schwarzer Glührest zurück.

Über das Filtrieren alkalischer Platinlösungen.

Bei mehreren Versuchen dieser Reihe zeigte es sich, daß das Platin mehr oder weniger vollständig vom Filtrierpapier zurückgehalten wird, wenn man eine sehr verdünnte alkalische Pt-Lösung filtriert, obwohl die Lösung vor dem Filtrieren ganz klar ist. Durch andere Versuche mit reinen Pt-Lösungen ist diese Tatsache bestätigt worden. Das Verschwinden der Pt-Reaktion im Filtrat scheint vollständiger zu sein, wenn man die alkalische Lösung warm statt kalt filtriert. Wird deshalb nach dem Lösen des Glührestes in Königswasser, Abdampfen der Säure und Aufnehmen mit Wasser eine trübe Lösung erhalten, so muß filtriert werden, ehe man Lauge zugibt.

Versuchsreihe III.

(Sb, Sn, V, Mo, Fe, Cu, K, Na.)

Mischung von 0,2 mol.-Lösungen von $SbCl_3$, K_2SnCl_6, Na_2HVO_4, Na_2MoO_4, $FeCl_3$ und $CuSO_4$. Gehalt: 240 mg Sb, 100 mg V, 190 mg Mo, 110 mg Fe, 130 mg Cu, 230 mg Na, 160 mg K : 1,4 g Metall in 60 cm³.

a) 0 mg Pt (Blindversuch) und
b) 0,01 mg Pt zugefügt.

Die Anwesenheit von Zinn bewirkt, daß das Tellur bei der Reduktion in einer sehr feinkörnigen Form ausfällt. Das Zinn muß deshalb zuerst als Zinnsäure entfernt werden.

Die Anwesenheit von Vanadium macht ein ganz besonders gründliches Auswaschen mit kochender SO_2-haltiger 2 n-Salzsäure notwendig, denn VO_4' bewirkt eine braune Färbung der essigsauren KI-Lösung.

Die endgültigen Versuche wurden deshalb in folgender Weise ausgeführt. Die 60 cm³-Versuchslösung wurde mit 10 cm³ konz. Salzsäure und 3 cm³ konz. Salpetersäure versetzt und beinahe zur Trockne eingedampft. Die Salzsäure wurde mit konz. Salpetersäure abgeraucht, der Rückstand mit 50 cm³ Wasser aufgekocht und von ausgefällter Zinnsäure abfiltriert. Das Filtrat wird eingedampft, mit Salzsäure abgeraucht, und der Rückstand mit 70 cm³ Wasser und 20 cm³ konz. Salzsäure aufgenommen. 10 cm³ Tellurit-lösung und 20 cm³ gesättigtes SO_2-Wasser wurden zugegeben, und die Reduktion, wie oben beschrieben, vorgenommen. Ausgewaschen wurde 6mal mit SO_2-haltiger, kochender 2 n-Salzsäure und hierauf 5mal mit Wasser.

Reduktionsbedingungen: Gesamtvol.: 120 cm³, Te: 130 mg, HCl: 2 N, SO_2: 0,5 M.

Bei allen diesen Versuchen blieb ein ziemlich großer, weißer Glührest zurück. Nach Abdampfen des Königswassers und Aufnehmen mit Wasser waren die Lösungen stets unklar (Mo scheint in größeren Mengen mitgerissen zu sein). Die Lösungen wurden deshalb sauer filtriert.

a) Pt-Reaktion rein negativ. Beim Stehen färbte sich die Lösung nicht.

b) Pt-Reaktion rein positiv (rosa), aber kaum quantitativ.

Versuchsreihe IV.

Reines Wasser, mit a) 0 mg Pt und b) 0,01 mg Pt.

Die Reduktion wurde wie oben, aber in einem größeren Volumen, vorgenommen.

Reduktionsbedingungen: Gesamtvol.: 400 cm³, Te: 65 mg, HCl: 2,4 N, SO_2: 0,4 M.

a) Pt-Reaktion war rein negativ.

b) Pt-Reaktion war in vier Versuchen rein positiv, aber niemals quantitativ.

Versuchsreihe V.

(Bi, Cd, Fe, Mn.)

Mischung der Chloride. Gehalt: 0,9 g Cd, 1,7 g Bi, 0,4 g Fe, 0,4 g Mn, Gesamtgehalt 3,4 g Metall. Die Lösung wurde ohne vorhergehendes Abrauchen reduziert.

Reduktionsbedingungen: Gesamtvol.: 400 cm³, Te: 65 mg, HCl: 2,4 N, SO_2: 0,4 M.

Pt-Gehalt: 0,01 mg. Die Reaktion deutlich positiv, aber nicht quantitativ.

Versuchsreihe VI.

(Bi, Cd, Hg, Fe, Mn.)

Mischung der Chloride. Gehalt: 1,7 g Bi, 0,9 g Cd, 1,6 g Hg, 0,4 g Mn, 0,4 g Fe. Gesamtgehalt: 5,0 g Metall.

a) 0 mg Pt und b) 0,01 mg Pt. Die Lösungen wurden ohne vorhergehendes Abrauchen reduziert.

Reduktionsbedingungen: Gesamtvol.: 400 cm³, Te: 65 mg, HCl: 2,4 N, SO_2: 0,4 M.

a) Pt-Reaktion: ausgesprochen negativ, allmählich entstand eine sehr schwache, rein gelbe Farbe.

b) Pt-Reaktion: ausgesprochen positiv, aber bei weitem nicht quantitativ.

Versuchsreihe VII.

(10 g Kupferkies.)

a) 0 mg Pt und b) 0,01 mg Pt. zugefügt.

Das feingepulverte Mineral wurde mit 80 cm³ konz. Salpetersäure und 20 cm³ Wasser übergossen, auf dem Wasserbad erhitzt, nach und nach 10 g Kaliumchlorat zugegeben, darauf wurde bis ungefähr zur Trockne eingedampft, 3mal mit 50 cm³ konz. Salzsäure abgeraucht, der Rückstand mit 200 cm³ Wasser und 80 cm³ konz. Salzsäure aufgenommen und filtriert. Zum Filtrat wurde 10 cm³ Natriumtelluritlösung (0,1 M) zugefügt, dann auf 320 cm³ verdünnt und in einem Literkolben mit 80 cm³ gesättigtem SO_2-Wasser wie gewöhnlich reduziert. Der Bodensatz wurde wie früher behandelt.

Reduktionsbedingungen: Gesamtvol.: 400 cm³, Te: 130 mg, HCl: 2,4 N, SO_2: 0,6 M.

a) Pt-Reaktion: einwandfrei negativ, die Lösung auch nach längerem Stehen ganz farblos.

b) Pt-Reaktion: stark positiv (rosa), fast quantitativ.

Zusammenfassung.

1. Man kann Tellur aus salzsauren Lösungen von Natriumtellurit unter solchen Bedingungen mit schwefliger Säure reduzieren, daß nur Platin (Platinmetalle?), Gold, Selen, Molybdän und Quecksilber mitgefällt werden. Andere Metalle werden entweder gar nicht oder in ganz verschwindenden Mengen mitgerissen.
2. Diese Tatsache ermöglicht die Abtrennung und den Nachweis sehr kleiner Beimengungen von Platin (weniger als 0,0001%).

Nachweis von Platinspuren.

Die Substanz wird in irgend einer Weise aufgeschlossen und mit einem starken Oxydationsmittel (Königswasser, $KClO_3 + HNO_3$) behandelt, um sicher zu sein, daß eventuell ausgefälltes Platin wieder in Lösung gebracht worden ist. Dann wird eingedampft und Oxydationsmittel durch mehrmaligen Abrauchen mit konz. Salzsäure vollständig entfernt. (Etwa vorhandenes Zinn muß vorher durch Eindampfen mit Salpetersäure als SnO_2 entfernt werden.) Nach dem Abrauchen wird mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, wobei die Säuremenge so zu bemessen ist, daß die Konzentration während der Reduktion 2—2,5 normal ist. Das Reduktionsvolumen wird vorteilhaft für Stoffmengen bis 2 g zu etwa 150 cm^3 gewählt und für jedes Gramm darüber um etwa 30 cm^3 vergrößert. Nach dem Filtrieren fügt man Tellur in Form von Natriumtellurit zu: 60 mg Te für die ersten 100 cm^3 Gesamtvolumen und weitere 25 mg für je 100 cm^3. Für je 100 cm^3 gesamtes Reduktionsvolumen werden 20 cm^3 gesättigtes SO_2-Wasser zugegeben, dann zum Kochen erhitzt, der Kolben verschlossen und 15 Minuten stehen gelassen. Nach Abkühlen wird filtriert und das Filter mit dem Inhalt gründlich mit kochender $2NSO_2$-haltiger Salzsäure und danach mit Wasser ausgewaschen. Das Filter wird verascht und der Rückstand ½ Stunde vor dem Mekerbrenner stark geglüht. Der Glührückstand wird 10—15 Minuten mit heißem Königswasser behandelt, vorsichtig fast zur Trockne eingedampft, mit 1—3 cm^3 Wasser aufgenommen und gegebenenfalls filtriert. Dann wird mit möglichst wenig Natronlauge alkalisch gemacht, etwa 0,1 g festes Kaliumjodid zugefügt und vollständig gelöst und endlich 4—5 cm^3 4 n-Essigsäure zugegeben. Entsteht hierbei eine rosa oder rotbraune Farbe (nicht gelbe) ist Platin anwesend.

Weniger als 0,5 mg Gold stört nicht, größere Mengen müssen vor dem Zusatz von NaOH entfernt werden (z. B. durch SO_2).

Über die Mikroreaktionen auf Blei.

Von

I. M. Korenman und Sch. Sch. Messonshnik.

Lehrstuhl für analytische Chemie an der Odessaer Staatlichen Universität.

(Eingelangt am 19. März 1936.)

Obzwar Mikroreaktionen auf Blei gut bekannt sind und häufig zur Anwendung[1] gelangen, finden sich in keinem Handbuch der Mikroanalyse Angaben über die Konzentration der zum Bleinachweis erforderlichen Reagenzien. Derartige Angaben sind aber von Bedeutung, wenn man berücksichtigt, daß die Niederschläge von $PbCl_2$ und PbJ_2, deren Kristalle bei Mikroreaktionen erhalten werden, sich im überschüssigen Reagens auflösen. Keine Daten liegen auch über die sog. Grenzverhältnisse vor, die Aufschluß darüber bieten, welche Bleimengen in Gegenwart von anderen Metallen ohne vorhergehende Trennung nachzuweisen sind.

Wir überprüften deshalb die nachstehende Mikroreaktion von Blei und geben die von uns gefundenen Daten an.

1. Fällung von $PbCl_2$.

Ein Tropfen (2 mm^3) der neutralen oder schwach saueren Probelösung wird auf dem Objektträger mit einem Tropfen verd. Salzsäure vereinigt und nach nahezu völligem Eindunsten unter dem Mikroskop betrachtet. Ist verhältnismäßig viel Blei vorhanden, so fallen $PbCl_2$-Kristalle schon vor dem Austrocknen des Tropfens aus. Im Mikroskop sind langgestreckte Sechsecke und Trapeze, oft mit Ätzfiguren, Nadeln, Rauten, Dendriten erkennbar. Der Ein-

[1] Verwertet werden die Mikroreaktionen zum Nachweis von Blei in Legierungen, Mineralfarben, in Glasuren (der Gefäße), Verzinnung, in Rohstoffen und in der Produktion der Lebensmittel, insbesondere der Konservenindustrie, im Leitungswasser, im Staub von Betrieben, die Blei und dessen Verbindungen verarbeiten oder verwenden usw.

fluß der HCl-Konzentration auf die Empfindlichkeit der Mikroreaktion ist aus nachstehender Tabelle ersichtlich:

Normalität der HCl-Lösung	Erfassungsgrenze von Pb γ	Grenzkonzentration
0,1	0,6	1 : 3300
0,5	0,6	1 : 3300
2	0,6	1 : 3300
3	0,3	1 : 6600
5	**0,2**	**1 : 10000**
8	0,3	1 : 6600
10	0,6	1 : 3300
12	0,6	1 : 3300

Es steigt also mit der Zunahme der HCl-Konzentration die Empfindlichkeit der Reaktion (Massenwirkungsgesetz) bei Verwendung von 5 n HCl das Maximum erreichend. Bei weiterer Steigerung der Konzentration der HCl nimmt die Empfindlichkeit ab, was sich durch die erhebliche Lösbarkeit von $PbCl_2$ in starker HCl erklärt.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse unserer Bestimmungen der Grenzverhältnisse dargestellt. Bei diesen Prüfungen nahmen wir je 0,5 γ Pb im Tropfen.

Pb : Ag = 1 : 100	Pb : Cd = 1 : 40
Pb : $Hg^{'}$ = 1 : 80	Pb : Bi = 1 : 10
Pb : $Hg^{''}$ = 1 : 25	Pb : Sn = 1 : 0
Pb : Cu = 1 : 10	

Die Werte sprechen für die Möglichkeit des Nachweises von Blei in Gegenwart von 100fachem Ag-Überschuß, 80fachem $Hg^{'}$-Überschuß usw. ohne Trennung. Die Bildung von $PbCl_2$ erwies sich als wenig geeignet zum Nachweis von Blei neben Zinn, wenig zuverlässig ist sie auch bei Gegenwart von Bi- und Cu-Salzen.

2. Fällung von PbJ_2.

Auf dem Objektträger wird ein Tropfen der schwach sauren Probelösung mit einem Tropfen KJ-Lösung versetzt. Im Mikroskop sind gelbe Sechsecke wahrnehmbar. Der Einfluß der Konzentration

des Reagens macht sich hier besonders stark geltend, da PbJ_2 sich leicht in KJ auflöst.

Normalität der KJ-Lösung	Erfassungsgrenze von Pb γ	Grenzkonzentration
0,05	0,15	1 : 13300
0,1	**0,075**	**1 : 26600**
0,2	**0,075**	**1 : 26600**
0,3	0,2	1 : 10000
0,4	1,25	1 : 1600
1,0	2,5	1 : 800
2	5	1 : 400
4	10	1 : 200

Die kleinste Erfassungsgrenze (0,075 γ Pb) wird, wie aus der Tabelle hervorgeht, bei Verwendung von 0,1—0,2 n-KJ-Lösung beobachtet.

Nach unseren Untersuchungen läßt sich 0,5 γ Pb ohne Trennung noch bei folgenden Verhältnissen zu anderen Metallen nachweisen:

$Pb : Sn^{\cdot\cdot} = 1 : 100$	$Pb : Ag = 1 : 25$
$Pb : Hg^{\cdot\cdot} = 1 : 100$	$Pb : Hg^{\cdot} = 1 : 25$
$Pb : Cd = 1 : 50$	$Pb : Bi = 1 : 10$
$Pb : Cu = 1 : 25$	

3. Fällung von $PbSO_4$.

Bei der Fällung von Blei mit Schwefelsäure aus neutralen Lösungen erhält man gewöhnlich einen feinkörnigen nichtcharakteristischen Niederschlag. Daher wird in einigen Handbüchern [2] die Umkristallisierung des Niederschlags (Erhitzen mit konz. HNO_3 oder konz. HCl) empfohlen. Wir fanden, daß $PbSO_4$ sofort in gut ausgebildeten Kristallen entsteht, wenn die Fällung aus mit Salpetersäure angesäuerter Lösung erfolgt. Je nach der Menge von Blei fallen kleine Rauten, Sechsecke, Dendriten von $PbSO_4$ aus.

Die Abhängigkeit der Reaktionsempfindlichkeit von der Konzentration der Schwefelsäure ist aus nachstehender Tabelle ersichtlich.

[2] H. Behrens und P. D. Kley, Mikrochemische Analyse, 1928, S. 85 (russ. Ausgabe); F. Emich, Mikrochemische Analyse, 1932, S. 152 (russ. Ausgabe).

Normalität der H_2SO_4-Lösung	Erfassungsgrenze von Pb γ	Grenzkonzentration
0,05	0,3	1 : 6600
0,10	0,04	1 : 50000
0,25	**0,02**	**1 : 100000**
0,5	**0,02**	**1 : 100000**
1	**0,02**	**1 : 100000**
2,25	0,04	1 : 50000
4,5	0,04	1 : 50000
9	0,04	1 . 50000
18	0,04	1 . 50000

Nach unseren Versuchen gestattet die Fällung von $PbSO_4$ den Nachweis von 0,5 γ Pb bei Anwesenheit von 200 γ $Hg^{\cdot}$, 100 γ $Ag^{\cdot}$ und 50 γ $Ca^{\cdot\cdot}$. Unter den dabei ausfallenden Kristallen von Hg_2SO_4, Ag_2SO_4 und $CaSO_4 . 2\ H_2O$ lassen sich kleine Rauten von $PbSO_4$ auffinden. Sind Barium- und Strontiumsalze vorhanden, so kann Blei als Sulfat ohne Trennung nicht nachgewiesen werden.

4. Fällung von $K_2CuPb(NO_2)_6$.

Wir haben die Empfindlichkeit verschiedener Ausführungsarten [3] überprüft und empfehlen folgendes Verfahren:

Ein Tropfen der saueren oder neutralen Probelösung wird auf dem Objektträger zur Trockne verdampft. Den Rückstand benetzt man mit einem Tropfen eines Gemisches von gleicher Volumina 30%iger Essigsäure und gesättigter Lösungen von Kaliumnitrit, Kupferacetat und Ammoniumacetat. Im Mikroskop läßt sich das Ausfallen von schwarzen, sich vergrößernden $K_2CuPb(NO_2)_6$-Würfeln verfolgen. Wir konnten auf diese Weise 0,009 γ Pb bei einer Verdünnung von 1 : 220,000 nachweisen.

Die große Empfindlichkeit und die Verwendung sämtlicher erforderlicher Reagenzien in einer Lösung machen den Vorteil dieses Verfahrens aus. Ein Nachteil besteht in der allmählichen Zersetzung des Reagens unter Ausscheidung von Stickstoffoxyden; ein gut verschlossenes Reagens hält sich nur 3—4 Tage, wonach seine Empfindlichkeit gegenüber Blei abnimmt.

[3] H. Behrens und P. D. Kley, l. c.; N. Schoorl, Beiträge zur mikrochemischen Analyse, 1909, S. 20—21. Die Empfindlichkeit dieser Verfahren erreicht, nach unseren Bestimmungen zu urteilen, 0,03—0,07 γ Blei.

Die Möglichkeit, Blei als $K_2CuPb(NO_2)_6$ in Gegenwart von anderen Metallen ohne Trennung nachzuweisen, ist aus folgender Tabelle der von uns ermittelten Grenzverhältnissen zu ersehen. Als Erfassungsgrenze ist hier 0,5 γ Blei gesetzt.

Pb : Cu	= 1 : 660	Pb : Cd	= 1 : 50
Pb : $Hg^{\cdot\cdot}$	= 1 : 100	Pb : Ag	= 1 : 25
Pb : $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	= 1 : 100	Pb : Bi	= 1 : 5
Pb : $Sn^{\cdot\cdot}$	= 1 : 0		

Um Blei bei Anwesenheit von Zinn nachzuweisen, muß letzteres vorher zu Sn(IV) oxydiert werden.

Bei ungünstigen Grenzverhältnissen (z. B. Pb-Bi) ist vorher eine Trennung vorzunehmen, die wir folgenderweise ausführen:

Einige Tropfen der zu untersuchenden Lösung werden in einem Zentrifugenröhrchen mit überschüssiger 1-n-Schwefelsäure versetzt, der Niederschlag der Sulfate (Pb, Ba, Sn, eventuell auch Ag_2SO_4, $CaSO_4$) durch Zentrifugieren gesammelt, die darüberstehende Flüssigkeit mit einer Kapillarröhre abgesaugt, mit Schwefelsäure gewaschen und dann in einigen Tropfen Ammoniumacetatlösung aufgelöst. Nach nochmaligem Zentrifugieren kann schließlich Blei als $K_2CuPb(NO_2)_6$ nachgewiesen werden. Auf diese Weise konnten wir Blei bei Gegenwart von 150fachem Ba-, Sr-, Ca-, Bi-, Cu-, Cd-, Sn-, Fe-, Cr-, Al-, Mn-, Zn-, Co- und Ni-Überschusses schnell auffinden.

Mikrochemischer Nachweis von Gallium mit Morin.

Von

Gottfried Beck.

Medizinisch-chemisches Institut der Universität Bern.

(Eingelangt am 27. März 1935.)

Die Goppelsröder'sche Reaktion [1] mit Morin auf Aluminium wird im allgemeinen als spezifisch für Aluminium angenommen. Die gleiche Reaktion — grüne Fluoreszenz in neutraler Lösung, verstärkt durch Essigsäurezusatz — gibt jedoch auch das Gallium in noch etwas empfindlicherer Reaktion. Die beiden Elemente lassen sich leicht unterscheiden, indem die Aluminiumlösungen auf Zusatz von Natriumfluorid die durch das Morin hervorgerufene Fluoreszenz verlieren, die Galliumlösungen jedoch erst von einer bestimmten, sehr niedrigen Konzentration an. Durch Bestrahlen mit ultraviolettem Licht (in der Arbeit mit UV abgekürzt) läßt sich der Nachweis von Aluminium und Gallium wesentlich empfindlicher gestalten. Es sei aber schon hier bemerkt, daß dieser Umstand an Bedeutung verliert durch die Tatsache, daß eine Reihe von anderen Elementen in ihren Salzen ebenfalls mit Morin im UV fluoreszieren.

Zur Bestimmung der Erfassungsgrenze von Gallium wurde eine Verdünnungsreihe untersucht, die von einer Ausgangslösung mit 2,5% Galliumsulfat, resp. 0,8% Gallium erhalten war. Galliumsulfat 0,5080 g wurde durch Erhitzen von 0,1631 g Gallium (Merk'sches Präparat) mit Schwefelsäure und Glühen bei 200° erhalten. Ber. Ga 32,6%, gef. 32,1%.

Zu den Versuchen wurde 1 ccm Lösung mit 3 Tropfen 5%iger

[1] Fr. Goppelsröder, Journ. prakt. Chem. **101**, 408 (1867); Ztschr. analyt. Chemie **7**, 195 (1867); E. Schantl, Mikrochemie **2**, 174 (1924).

Morinlösung und 3 Tropfen Eisessig gemischt und im Sonnenlicht gegen eine schwarze Unterlage oder im UV-Licht einer Quecksilberlampe im Dunkelraum betrachtet. Im Sonnenlicht ist eine Fluoreszenz bei einer Verdünnung von $1 : 6 \cdot 10^6$ Gallium entsprechend 0,17 γ/ccm gerade noch sichtbar, im UV gelingt der Nachweis noch bei einer Verdünnung von $1 : 300 \cdot 10^6$ oder 0,003 γ/ccm Lösung. Diese Galliumreaktion übertrifft an Empfindlichkeit die analoge Aluminiumreaktion, für welches als Erfassungsgrenze 0,01 γ/ccm angegeben werden. Es bedeutet dies auch, daß die Fluoreszenz des Galliums nicht von einer Verunreinigung durch Aluminium herrühren kann, von dem es nur auf elektrochemischem Weg getrennt werden kann.

Der Nachweis des Galliums neben Aluminium mit Morin läßt sich dadurch führen, daß es gelingt, durch Zusatz von Natriumfluorid das Natriumaluminiumfluorid darzustellen, das das Al so fest komplex gebunden enthält, daß die Fluoreszenz auch in mineralsaurer Lösung sofort erlischt. Das analoge Natriumgalliumfluorid spaltet offenbar genügend Galliumionen ab, so daß der Nachweis durch Fluoreszenz noch bis zu einer Konzentration von 0,04‰ Ga gelingt (40 γ/ccm).

Zu einer Lösung mit 0,15% Al (resp. 2% $Al_2(SO_4)_3\,18\,aq$) kamen 3 Tropfen Morin, 0,5 ccm einer 5%igen Natriumfluoridlösung, 3 Tropfen Eisessig und 3 Tropfen verdünnte Schwefelsäure. Die Fluoreszenz im UV ist kaum merklich. Eine Lösung mit 0,04‰ Ga zeigt unter gleichen Bedingungen noch eine deutliche Fluoreszenz im Sonnenlicht. Bei 0,08‰ ist sie kaum mehr bemerkbar, da durch die Massenwirkung des überschüssigen Natriumfluorids die Spaltung kaum merklich sein dürfte.

Zur Entscheidung der Frage, wie weit das Gallium in Gemischen mit Aluminium nachweisbar sei, wurde wiederum die Aluminiumlösung mit 0,15% Aluminium mit 3 Tropfen Morin, 3 Tropfen Eisessig, 3 Tropfen 10%iger Schwefelsäure und 0,5 ccm 5%iger NaF-Lösung versetzt, wobei keine Fluoreszenz mehr auftrat. Auf Zusatz von 1 ccm einer Lösung mit 0,8% und 0,04‰ Gallium tritt im Sonnenlicht sofort die grüne Fluoreszenz auf, die durch Zufügen von weiteren 0,5 ccm Fluoridlösung nicht verschwindet (Al : Ga = 15 : 4). Im UV läßt sich ein Unterschied von Al- und Al-Ga-Gemisch noch bei einem Verhältnis 1000 Al zu 1 Ga fest-

stellen. Erfassungsgrenze von Ga neben Al im Tageslicht 400 γ, im UV 8 γ.

Da Indium viel Ähnlichkeit mit Gallium aufweist, wurde sein Verhalten gegen Morin untersucht. Das Material war aus ca. 3 kg Zinkblende von Prats-Jean (Kt. Wallis) isoliert. Eine 1,4‰ige Lösung von Indiumacetat fluoresziert nicht im Tageslicht und nur schwach im UV. Eine ca. 1%ige Lösung zeigte im Tageslicht schwache Fluoreszenz, die auf Zugabe von wenig Fluorid verschwand. Da nur 30 mg Indiumoxyd zur Verfügung standen, konnte die Reinigung nicht sehr weit getrieben werden, so daß der Effekt möglicherweise von beigemengtem Gallium stammte.

Auch Skandium wurde als die, dem Aluminium am nächsten stehende seltene Erde untersucht. Das Material wurde aus finnländischem Wiikit über das Oxalat, und das Tartrat zur Trennung von Thor und den Ceriterden abgeschieden und als schwerlösliches $3\,K_2SO_4Sc_2(SO_4)_3$ gewonnen. Wässerige Lösungen von Skandiumchlorid zeigen keine Fluoreszenz, auch nicht auf Zusatz von Natriumacetat und Eisessig. Im UV scheint das Skandium von den seltenen Erden am stärksten zu leuchten.

Während die Fluoreszenz im Tageslicht von Aluminium und Gallium (eventuell Indium) mit Morin spezifisch zu sein scheint, gibt es eine Reihe von Elementen, die mit Morin im UV fluoreszieren. Eine Übersicht gewährt untenstehende Tabelle. Die Versuche

Li (gn)	Be gn —	B —	Ai gn	As gn	Mn —	Fe—Ni ggn Co —
Na —	Mg gn —	Al gn —	Zr ggn	Sb gn	Te —	
Cu^{II} —	Ca gn Zn gn	Sc gn —	Th gn	V^{V} —	Cr —	Ru — Rh — Pd —
Ag —	Sr (gn) Cd gn	Y gn Ga gn	Sn gn	V^{IV} —	Mo^{V} —	
Au^{III} —	Ba (gn) Hg —	La (gn) In gn	Sn^{II} gn	Nb^{V} —	U^{V} —	Os — Pt — Ir —
	—	— Tl —	Pb —	Ta^{V} —	U^{VI} —	

wurden an Salzen der betreffenden Elemente in einer Konzentration von ungefähr 1% ausgeführt. Bei Antimon kam das Chlorid und das Kaliumantimonyltartrat zur Anwendung, bei Niob das Kaliumnioboxalat, ferner das Kaliumfluotantalat, bei den Platinmetallen die betreffenden Kaliumdoppelchloride. Es bedeuten gn starke, (gn) schwache und ggn gelbgrüne Fluoreszenz. Durch Fluorid verschwindet das Leuchten bei Beryllium, Aluminium,

Skandium, Indium, Titan, Zirkon, es bleibt bestehen bei Arsen und Antimon. Nicht untersucht wurden die Fälle, wo schwerlösliche Fluoride entstehen. Auf Zusatz von 2—3 Tropfen 10%iger Schwefelsäure verschwindet die Fluoreszenz, außer bei Zr, Ti, Th, Sn, Sb, As, Al und Ga. Da die roten Co^{II}-Salze grün absorbieren, wurde auch das blaue Kaliumkobaltocyanat untersucht, aber mit negativem Erfolg. Das Beryllium fluoresziert am Tageslicht in alkalischer Lösung, weshalb in dieser Richtung einige Versuche gemacht wurden. Fluoreszenz in alkalischem Medium zeigt auch das Magnesium, wenn man ein Magnesiumsalz mit Ammoniumkarbonat oder Ammoniumchlorid und Ammoniak versetzt. Keine Fluoreszenz wiesen auf Gallat alkalisches Wismut- und Ferritartrat. Dagegen leuchten Zinkatlösungen im UV mit gelboranger Farbe.

Da die Reaktion des Zirkons mit Morin analytisch verwertbar erschien, infolge der nur hier auftretenden Abweichung der Farbnuance nach gelb, wurde die Empfindlichkeit bestimmt. Eine 0,18‰ige Lösung von Zirkonsulfat in schwach salzsaurem Medium gibt im UV noch sichtbares gelbliches Leuchten. Fügt man Natriumacetat hinzu, so erhöht sich die Empfindlichkeit um das 10fache (90 γ/ccm).

Es wurde die Anwendbarkeit des Galliumnachweises an einem Zinkblende-Arsenopyritmischerz von Astano (Kt. Tessin) geprüft. 600 g Erz wurden in Salpetersäure gelöst, von Gangart und Arsentrioxyd abfiltriert, mit H_2S das Arsen vollständig entfernt, und mit Natronlauge versetzt, bis alles Eisen als $Fe(OH)_3$ gefällt war, dasselbe in Salzsäure gelöst, mit Natriumthiosulfat reduziert und mit Ammoniumpolysulfid das noch vorhandene Zink mit dem Gallium gefällt. Der Niederschlag in Salzsäure gelöst, zeigte auf Zusatz von Morin die typische grüne Fluoreszenz, die auch mit Fluorid im Sonnenlicht nicht verschwand. Die 10 ccm Flüssigkeit enthielten also ungefähr 4 mg Gallium, entsprechend einem Gehalt des Erzes von 0,0007%. Zum Nachweis hätten bereits 30 g Erz genügt.

Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zur Identifizierung von in Säuren schwer löslichen Substanzen.

Von

F. Feigl.

Aus dem II. Chem. Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 3. April 1936.)

Bei einer Reihe von festen Stoffen muß bekanntlich damit gerechnet werden, daß sie bei Anwendung der üblichen Lösungsmittel mehr oder weniger unverändert bleiben. Für die Auffindung der Bestandteile von derartigen, in Säuren unlöslichen Rückständen ist im allgemeinen das Verfahren üblich, sie durch besondere Aufschlußmittel in solche Verbindungen überzuführen, die mit den gebräuchlichen Lösungsmitteln (Wasser, Säuren und Laugen) in Lösung gebracht werden können, wonach dann eine Identifizierung mit Hilfe geeigneter Reaktionen möglich ist [1]. Soferne kein einheitlicher Rückstand vorliegt, ist bei einem solchen Verfahren ein Arbeiten mit geringen Substanzmengen deshalb schwierig, weil es je nach der Natur der Rückstände zweckmäßig ist, verschiedene Aufschlußmittel zu berücksichtigen um zu einer schnellen Entscheidung zu gelangen [2].

Mit Hilfe von Tüpfelreaktionen lassen sich nun unter Verwendung von wenig Probematerial gewisse Bestandteile eines unlös-

[1] Vgl. hiezu W. Böttger, Qualitative Analyse. 4.—7. Aufl. Leipzig 1925, S. 532 ff.; R. C. Fresenius, Anleitung zur qual. Analyse, 17. Aufl., Braunschweig 1919, S. 605.

[2] Neuerdings haben E. R. Caley und G. Burford (Ind. and Engin. Chem. Analyt. Ed., 8, 63 (1936) darauf hingewiesen, daß sich zahlreiche unlösliche Verbindungen durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (d = 1,7) in wasserlösliche Verbindungen überführen lassen.

lichen Rückstandes leicht und schnell auffinden. Da über derartige Identitätsproben in Fachzeitschriften nur spärliche Angaben vorliegen, so sollen im nachfolgenden einige Reaktionen angeführt werden, die sich verschiedentlich bewährt haben [3].

1. Unlösliche Sulfide.

In Betracht kommen die Sulfide von Quecksilber (eventuell auch Quecksilbersulfosalze) und Arsen, ferner manche natürlich vorkommende Sulfide wie Pyrit, Molybdänglanz etc.

Zur Feststellung des Vorliegens von Sulfiden kann die Katalyse der für sich unmeßbar langsam verlaufenden Reaktion

$$2\,NaN_3 + J_2 \rightarrow 2\,NaJ + 3\,N_2$$

herangezogen werden, die schon von Sulfidspuren ausgelöst wird [4]. Es genügt ein Stäubchen der Probe auf einem kleinen Uhrglas mit 1—2 Tropfen einer Jodazidlösung zu versetzen und auf eine Stickstoffentwicklung (Aufsteigen von Bläschen an der Oberfläche der festen Substanz) zu achten; tritt eine solche ein, so waren Sulfide vorhanden.

Als Reagens dient eine dauernd haltbare Lösung von 3 g Natriumazid in 100 ccm einer ca. 0,1 n-Jodlösung.

2. Unlösliche Sulfate.

In Betracht kommen $PbSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$ und $CaSO_4$.

Soferne keine Sulfide und kein elementarer Schwefel vorhanden sind, empfiehlt es sich, unlösliche Sulfate durch Schmelzen mit metallischem Kalium zu Kaliumsulfid zu reduzieren, das sich entweder mittels der Jodazidreaktion (s. o.) oder mit der bekannten Nitroprussidnatriumreaktion eindeutig nachweisen läßt. Entsprechend der großen Empfindlichkeit der Jodazidreaktion genügen für den Nachweis von Sulfaten bereits Bruchteile eines mg; will man die weniger empfindliche, aber für viele Zwecke völlig ausreichende Nitroprussidprobe anstellen, so ist mehr Material zu verwenden.

[3] Dieselben sind zum Teil meinem Buche „Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfreaktionen", 2. Aufl., Leipzig 1935, S. 352—354, entnommen.

[4] F. Feigl, Ztschr. analyt. Chem. **74**, 369 (1928); vgl. auch F. Raschig, B. **48**, 2088 (1915).

Die Reduktion zu Sulfid wird in der Weise vorgenommen, daß man die Probe in ein Glührörchen bringt, dessen Ende zu einer Kugel erweitert ist und mit einem Stückchen metallischem Kalium (mit Äther von Petroleum gereinigt) bedeckt, wobei mit dem Einschieben des Kaliums etwa an der Wand hängende Reste der Probe abgestreift werden. Man kann auch die Probe in ein flaches Scheibchen von Kalium einrollen, und dieses in das Glührörchen einschieben. Hierauf wird durch vorsichtiges Erwärmen vom offenen Ende des Glührörchens an das Kalium zum Schmelzen und dadurch in innige Berührung mit der Probe gebracht. Jetzt wird kurz zur Rotglut erhitzt und das Röhrchen noch heiß in eine Mikroeprouvette gebracht, in der sich etwa 5 Tropfen Wasser befinden; das Glührörchen zerspringt dadurch an seinem unteren Ende und man erhält in der Mikroeprouvette eine Lösung KOH und K_2S, mit der man, ohne von den Glassplittern abzufiltrieren, die Sulfidprobe anstellen kann. Verwendet man Nitroprussidnatrium als Reagens, so setzt man 1 Tropfen einer etwa 3%igen Lösung zu und achtet auf die Bildung einer Violettfärbung. Will man die Jodazidprobe anstellen, so ist zunächst 1 Tropfen einer verdünnten $CdCl_2$-Lösung zuzusetzen, dann mit Essigsäure anzusäuern und erst zur essigsauren Lösung 1—2 Tropfen der Jodazidlösung hinzuzufügen.

Es sei hier bemerkt, daß man nach der obenbeschriebenen Reduktion mit metallischem Kalium und daranschließender Azidprobe auch kleine Mengen anorganischer Feinpräparate auf einen sehr geringen Sulfatgehalt prüfen kann [5]. Gegenüber der sonst üblichen Prüfung einer Lösung von 5—10 g der Probe auf deren Verhalten zu Bariumchlorid bietet dies einen wesentlichen Vorteil, weil bekanntlich bei der Fällung von ganz geringen $BaSO_4$-Mengen aus konzentrierten Salzlösungen Fehlerquellen darin bestehen, daß Neutralsalze die Abscheidung von $BaSO_4$ verzögern und ferner bei unzureichender Verdünnung Konzentrationsniederschläge entstehen können. Mit Hilfe der Jodazidprobe war es möglich, noch in je 3 mg von feinst gepulvertem Natriumchlorid, -oxalat, -karbonat, -nitrat oder gleiche Mengen der betreffenden Kalisalze einen Gehalt an Sulfat von 0,01—0,0002% zu erkennen. Auch Flußsäure, bzw. Fluoride lassen sich in weit einfacherer Weise, als es bisher üblich war [6], auf einen Sulfatgehalt prüfen, wenn man die Jodazidprobe sinngemäß anwendet [7].

[5] Nach Versuchen mit Frl. L. Badian.

[6] Vgl. E. Deussen, Ztschr. analyt. Chem. **46**, 320 (1907).

[7] Vgl. hiezu F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2. Aufl., Leipzig 1935, S. 451.

Bleisulfat kann auch neben Erdalkalisulfaten auf folgende Art erkannt werden: Man verrührt in einem Mikrotiegel etwa 1 mg der Probe mit einer warmen Mischung von Essigsäure und Ammonacetat, wodurch Bleisulfat unter Bildung von wenig dissoziiertem bzw. komplexem Bleiacetat in Lösung geht; wird nun in die Suspension ein Streifen Filtrierpapier etwa 10 Minuten eingetaucht, so steigt das Bleisalz infolge der Kapillarwirkung des Papieres mit dem Lösungsmittel in den Fasern des Papieres empor und kann nach Anblasen mit Schwefelwasserstoff oder nach Antüpfeln mit Schwefelwasserstoffwasser oder Ammonsulfid an der Bildung von Bleisulfid erkannt werden.

Ist in einem unlöslichen, sulfathältigen Rückstand kein Blei nachweisbar, dann macht ein Sulfatgehalt die Anwesenheit von Bariumsulfat (bzw. Strontium- oder Calciumsulfat) wahrscheinlich. Das Vorhandensein von Erdalkalisulfaten kann folgendermaßen festgestellt werden: Eine kleine Menge der zu untersuchenden Probe wird mit der 3—4fachen Menge Natrium-Kaliumcarbonat vermengt und in der Öse eines Platindrahtes aufgeschmolzen. Die Schmelze wird in einem Spritzröhrchen mit Wasser erwärmt und dann zentrifugiert; nach Abgießen der Lösung wird der Rückstand zunächst mit destilliertem Wasser mehrmals gewaschen und durch Zentrifugieren gesammelt, dann in verdünnter Salzsäure gelöst und durch die Flammenfärbung auf Erdalkalien geprüft.

3. Silberhalogenide[8].

In Betracht kommen AgJ, AgBr, AgCl, AgCN und AgCNS.

Eine sichere Reaktion zur schnellen Erkennung des Vorliegens von Silberhalogeniden kann auf der bekannten Tatsache begründet werden, daß Silberhalogenide sich sehr leicht in Alkalicyaniden unter Bildung von komplexem Alkalisilbercyanid lösen. Verwendet man nun das Cyanid in Form einer Lösung von $K_2[Ni(CN)_4]$, so gehen bei der Einwirkung von Silberhalogenid folgende Reaktionen vor sich:

$$2\,Ag\,hal + K_2[Ni(CN)_4] = 2\,AgCN + Ni(CN)_2 + 2\,K\,hal \quad 1.)$$
$$2\,Ag\,hal + Ni(CN)_2 = 2\,AgCN + Ni\,hal_2 \quad 3.)$$
$$2\,AgCN + K_2[Ni(CN)_4] = 2\,K[Ag(CN)_2] + Ni(CN)_2 \quad 2.)$$

[8] Nach Versuchen mit Herrn V. Demant.

Von den Reaktionen 1—3 verlaufen 1 und 2 sehr schnell, 3 langsam. Da nun $Ni(CN)_2$ mit Dimethylglyoxim unter Bildung von rotem Nickeldimethylglyoxim reagiert, während $K_2[Ni(CN)_4]$ auf Dimethylglyoxim nicht einwirkt, so kann man eine Lösung von $K_2[Ni(CN)_4]$ und Dimethylglyoxim bereiten, die beim Zusammenbringen mit Silberhalogeniden rotes Nickeldimethylglyoxim ausscheidet. $Ni(CN)_2$ selbst, das nach 1 und 2 gebildet wird, reagiert mit Dimethylglyoxim in der Kälte langsam, in der Hitze schneller; sehr rasch verläuft aber die Reaktion zwischen $Ni(CN)_2$ und Dimethylglyoxim, wenn man Ammoniak zusetzt und dadurch $Ni(CN)_2$ in Lösung bringt. Da man nun einer Lösung von $K_2[Ni(CN)_4]$ sowohl Dimethylglyoxim als auch Ammoniak einverleiben kann, so erhält man dadurch ein Reagens, das sich mit allen Silberhalogeniden (sowohl frisch gefällte, als auch durch wochenlanges Trocknen gealterte Produkte) sofort unter Bildung von rotem Nickeldimethylglyoxim umsetzt.

Will man demnach in einem „unlöslichen Rückstand" das Vorliegen von Silberhalogenid erkennen, so ist lediglich ein Stäubchen der Probe auf eine weiße Tüpfelplatte zu bringen und mit 1—2 Tropfen Reagens anzutüpfeln; eine sofort auftretende intensive Rotfärbung, bzw. Bildung eines roten Niederschlages, deutet auf AgCl, AgBr, AgJ, AgCNS oder AgCN; AgJ reagiert gemäß seinem ganz kleinen Löslichkeitsprodukt etwas langsamer, aber auch bei dieser Verbindung ist schon nach etwa ½ Minute Berührung die Umsetzung unverkennbar.

Das erforderliche Reagens läßt sich am besten in der Weise bereiten, daß man frisch gefälltes und gewaschenes Nickelcyanid mit einer zur völligen Lösung des Niederschlages unzureichenden Menge Kaliumcyanidlösung aufkocht und filtriert. Die so erhaltene $K_2[Ni(CN)_4]$-Lösung ist haltbar. Einige ccm dieser Lösung werden vor Anstellung des Versuches mit einigen Tropfen Ammoniak und einigen Tropfen einer gesättigten alkoholischen Lösung von Dimethylglyoxim versetzt.

Mit dem vorstehend beschriebenen Reagens lassen sich natürlich sehr leicht auch andere Stoffe erkennen, die Kaliumcyanid verbrauchen. In Form einer Tüpfelreaktion kann z. B. 0,1 γ Ag oder 0,3 γ Hg an der Bildung von Nickeldimethylglyoxim erkannt werden. Neutrale Zink- oder Cadmiumlösungen setzen sich gleichfalls ein, wenn man zuerst $Zn^{\cdot\cdot}$ (bzw. $Cd^{\cdot\cdot}$) mit $[Ni(CN)_4]''$ reagieren läßt

(Bildung von $Zn[Ni(CNi)_4]$, bzw. des entsprechenden Cd-Salzes) und erst dann Ammoniak und Dimethylglyoxim hinzugefügt. Auch Aldehyde, die leicht Cyanhydrine bilden, kann man durch die Bildung von Nickeldimethylglyoxim erkennen.

Eine teilweise Unterscheidung der verschiedenen Silberhalogenide ist durch deren Verhalten beim Erhitzen im Glührörchen möglich. AgCl und AgBr schmelzen ohne Zersetzung, AgCN und AgCNS hinterlassen nach dem Glühen metallisches Silber, das nach Lösen in warmer verdünnter HNO_3 (und ev. Filtration) durch die überaus empfindliche Umsetzung mit p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin (Bildung eines roten Niederschlages) erkennbar ist [9].

Zur Erkennung von AgJ läßt sich die von ORLOW [10] beobachtete Umsetzung dieser Verbindung mit Palladium(II)chlorid — Schwarzfärbung durch Bildung von PdJ_2 — mit Erfolg verwerten. Man kann so vorgehen, daß man wenige mg der Probe auf ein Streifchen Filtrierpapier aufstreicht, mit einem Tropfen Wasser befeuchtet, über ein kleines Becherglas mit kochendem Wasser hält und nach 1—2 Minuten langem Verweilen mit einem Tropfen einer 1%igen $PdCl_2$-Lösung antüpfelt. Bei weiterem Dämpfen färbt sich die Oberfläche des Silberjodids braunschwarz.

4. Eisen(III)oxyd.

Geglühtes Fe_2O_3 ist bekanntlich in Säuren sehr schwer löslich. Zur Überführung des Eisens in das rote lösliche Eisen(III)-rhodanid ist aber ein gesonderter Aufschluß nicht erforderlich, sondern es genügt, wenige Stäubchen eines auf Fe_2O_3 zu prüfenden Rückstandes in einem Mikrotiegel mit einer schwefelsauren Lösung von Kalium- oder Ammoniumrhodanid gelinde zu erwärmen, wonach die ursprünglich farblose Reagenslösung sich je nach der Eisenmenge blutrot bis rosa färbt. Auch ein geringfügiger Fe_2O_3-Gehalt in Al_2O_3 läßt sich auf diese Weise schnell erkennen.

5. Aluminiumoxyd.

Zum Nachweis von geglühtem Al_2O_3 ist zunächst ein Aufschluß mit Alkalipyrosulfat oder -Bisulfat im Platinlöffel erforderlich, wobei lösliches $Al_2(SO_4)_3$ entsteht. Mit der wässerigen Lösung

[9] F. FEIGL, Ztschr. analyt. Chem. **74**, 380 (1928).

[10] C. **1906**, II, 630.

des Aufschlusses können folgende Proben angestellt werden: Fällung etwa vorhandener anderer Metalle mit überschüssiger Lauge als Oxydhydrate und Sonderung derselben vom Aluminat durch Zentrifugieren. Die Aluminatlösung wird mit Essigsäure angesäuert und einige Tropfen einer gesättigten methylalkoholischen Morinlösung zugesetzt; bei Anwesenheit von Aluminium tritt eine grüne Fluoreszenz auf[11]. Man kann zur Aluminatlösung auch einen Tropfen einer wässerigen Lösung von alizarinsulfosaurem Natrium zusetzen und dann mit Essigsäure ansäuern, wonach bei Anwesenheit von Aluminium der rote Al-Alizarinlack entsteht[12].

6. Chrom(III)oxyd und wasserfreies Chrom(III)chlorid.

Beide in Säuren sehr schwer lösliche Verbindungen sind im Gemisch mit anderen Stoffen schon in relativ kleinen Mengen durch die große Deckkraft ihrer Farben (Cr_2O_3 grün, $CrCl_3$ violett) charakteristisch. Zum eindeutigen Chromnachweis (auch im Chromeisenstein) genügt es, einige Stäubchen der Probe in einem Platinlöffel oder in einem Porzellan-Mikrotiegel mit einer Mischung von Natriumkarbonat und Natriumsuperoxyd (1 : 1) zu verschmelzen, hierauf die erkaltete Schmelze in einigen Tropfen starker Schwefelsäure zu lösen und 1—2 Tropfen einer 1%igen alkoholischen Diphenylcarbazidlösung zuzusetzen; eine Violettfärbung deutet auf Chrom[13].

Bei der Diphenylcarbazidreaktion ist zu beachten, daß auch Quecksilbersalze und Molybdate in saurer Lösung mit dem Reagens Violettfärbungen liefern. Soferne im unlöslichen Rückstand die Anwesenheit von Quecksilbersalzen (z. B. HgS) zu beachten ist, muß vor dem Aufschluß durch anhaltendes Glühen der Probe das Quecksilber restlos entfernt werden oder zum Lösen der Schmelze Salzsäure statt Schwefelsäure verwendet werden (Bildung von nicht mehr reagierenden $[HgCl_4]''$-Ionen). Eine Maskierung der Molybdatreaktion kann durch Zusatz einiger Tropfen

[11] Literatur über die MORIN-Reaktion auf Aluminium, sowie über eine andere Ausführung des Nachweises, vgl. F. FEIGL, Qualitative Tüpfelanalyse etc., 2. Aufl., Leipzig 1935, S. 287.

[12] Vgl. F. W. ATACK, Journ. Soc. chem. Ind. **34**, 936 (1915); C. **1916**, I, 176.

[13] P. CAZENEUVE, C. **1901**, II, 682.

einer gesättigten wässerigen Lösung von Oxalsäure (Bildung von komplexer Molybdan-Oxalsäure) bewirkt werden[14].

7. Mangan(IV)oxyd und Blei(IV)oxyd

Natürlich vorkommender Pyrolusit (MnO_2) ist auch gegen konzentrierte Säuren in der Wärme bemerkenswert beständig, das gleiche gilt auch für PbO_2 gegen mäßig verdünnte Salz- und Salpetersäure. Beide Oxyde lassen sich aber durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd schon bei Zimmertemperatur leicht in Lösung bringen. Wird daher ein Stäubchen eines dunklen Rückstandes auf der Tüpfelplatte nacheinander mit je einem Tropfen 2 n-Salpetersäure und 3%ig. Wasserstoffsuperoxyd versetzt und tritt Entfärbung auf, so bietet dies einen Hinweis auf das Vorliegen von MnO_2 oder PbO_2 oder einem Gemenge dieser beiden Oxyde.

Beiden Oxyden ist auch die Eigenschaft gemeinsam mit einer essigsauren Lösung von Benzidin unter Blaufärbung (Bildung von Oxydationsprodukten des Benzidins) zu reagieren[15]. Es genügt, wenige Stäubchen der Probe — zweckmäßig ist ein Aufstreichen auf quantitatives Filtrierpapier — mit Benzidinacetat anzutüpfeln, um eine Blaufärbung wahrzunehmen.

Beim Erwärmen kleiner Mengen einer PbO_2- oder MnO_2-haltigen Probe mit einer stark schwefelsauren $Cr_2(SO_4)_3$-Lösung in einem Mikrotiegel entsteht Chromat, das nach Erkalten durch Zusatz eines Tropfens einer 1%ig. alkoholischen Lösung von Diphenylcarbazid an einer Violettfärbung zu erkennen ist. Die verwendete $Cr_2(SO_4)_3$-Lösung muß völlig chromatfrei sein (Blindversuch), anderenfalls ist vorher mit schwefliger Säure auszukochen.

8. Wolfram(VI)oxyd.

Wolframsäureanhydrid färbt sich beim Ansäuern mit einer stark salzsauren Zinn(II)chloridlösung intensiv blau durch Bildung unlöslicher, niederer Oxyde des Wolframs. Zweckmäßig ist es (insbesonders zum Nachweis von WO_3 in Mineralien), zunächst im

[14] Vgl. F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2. Aufl., Leipzig 1935, S. 224.

[15] Vgl. F. Feigl, Qualitatitive Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2. Aufl., 1935, S. 156 und 229.

Mikrotiegel mit Natriumsuperoxyd aufzuschließen und hierauf die Schmelze mit saurer Zinn(II)chloridlösung anzutüpfeln.

9. Metallisches Wolfram und Molybdän.

Mit Drähten (z. B. Fäden von Glühlampen), hochlegierten Stählen oder in Konzentraten mit einem hohen Gehalt an Wolfram oder Molybdän, gelingt ein Aufschluß zu Alkaliwolframat bzw. -Molybdat, wenn man die Probe in geschmolzenes Kaliumnitrit einträgt; die Schmelze kann in einem Porzellantiegel vorgenommen werden. Metallisches Wolfram und Molybdan lösen sich hierbei innerhalb weniger Minuten unter starker Erwärmung, während andere Metalle als Oxyde zurückblieben. Nach Auslaugen der erkalteten Schmelze mit Wasser kann in der Lösung direkt auf Wolfram und Molybdan geprüft werden. Zum schnellen, empfindlichen und eindeutigen Nachweis von Molybdan ist die Xanthogenatreaktion [16] geeignet, die darauf beruht, daß saure Molybdatlösungen auf Zusatz von Kaliumxanthogenat eine Violettfärbung liefern, die mit Chloroform ausschüttelbar ist.

10. Siliciumdioxyd (Silicate) und Silicium (Silicide).

SiO_2 und Silicate lassen sich mit Natrium-Kaliumcarbonat in der Öse eines Platindrahtes oder im Platinlöffel zu Alkalisilicat aufschließen. Nach Auflösung der Schmelze in warmer salpetersaurer Ammonmolybdatlösung (am besten in einem Platintiegel) erhält man bei Anwesenheit von SiO_2 oder Silicaten eine gelbe Lösung von Silicomolybdänsäure; ein gelber kristallinischer Niederschlag in farbloser Lösung deutet auf die Anwesenheit von Phosphaten. Spuren von Silicomolybdänsäure (bis 0,1 γ SiO_2) lassen sich durch Antüpfeln mit essigsaurer Benzidinlösung an einer Blaufärbung erkennen [17].

Zur Überführung von Silicium und Siliciden in Silicat ist ein Verschmelzen der Probe mit einem Gemisch von Soda und Natriumsuperoxyd (1 : 1) auf einem Silber- oder Nickelblech erforder-

[16] S. Malowan, Ztschr. anorgan. Chem. **108**, 73 (1914); Ztschr. analyt. Chem. **79**, 202 (1929); J. Koppel, Ztschr. analyt. Chem. **60**, 464 (1921).

[17] Vgl. F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2. Aufl. Leipzig 1935, S. 327.

lich. Die erkaltete Schmelze wird in einem Platintiegel in Salpetersäure gelöst und dann die Silicomolybdatreaktion (s. o.) angestellt. In der Lösung der Schmelze kann auf Schwermetallkationen geprüft werden.

11. Antimon(V)oxyd.

Geglühtes Antimonpentoxyd läßt sich durch Antüpfeln mit einer mineralsauren, stärkehaltigen Kaliumjodidlösung erkennen; es entsteht hiebei unter Reduktion des Antimons und Bildung von freiem Jod eine Blaufärbung. Bei Anwesenheit höherer Metalloxyde (z. B. MnO_2 oder PbO_2) ist diese Reaktion natürlich nicht anwendbar.

12. Unlösliche Fluoride.

In Betracht kommen CaF_2 und ThF_2.

Zum Nachweis von unlöslichen Fluoriden läßt sich die Reaktion von J. H. de Boer [18] verwenden, die darauf beruht, daß eine violette, salzsaure Zirkon-Alizarinatlösung durch Fluoride unter Bildung von $[ZrF_6]''$-Ion und Alizarin eine gelbe Farbe annimmt. Es genügt daher, eine kleine Menge des zu prüfenden Rückstandes in einem Mikrotiegel mit 1—2 Tropfen des Reagens (salzsaures $ZrCl_4$-Lösung mit überschüssigem alizarinsulfosaurem Natrium) zu versetzen, schwach zu erwärmen und auf einen Farbwechsel violett—gelb zu achten.

Man kann auch die Probe mit Quarzsand und konzentrierter Schwefelsäure erwärmen, wobei flüchtiges SiF_4 frei wird, das sich zu Kieselsäure verseifen läßt, wonach dann die empfindliche Silico-Molybdat-Reaktion angeschlossen werden kann [19].

13. Metazinnsäure und Zinn(IV)phosphat.

Eine kleine Menge des unlöslichen Rückstandes wird in einer Abdampfschale mit etwa 6 ccm konz. Salzsäure übergossen, zur Entwicklung von Wasserstoff einige Stückchen reines Stangenzink zugegeben, mit einem mit kaltem Wasser gefüllten Reagensglas verrührt und dann der eingetauchte Teil des Reagensglases in die

[18] Chem. Weekbl. **21**, 404 (1924); C. **1925**, I, 133.

[19] Vgl. hiezu F. Feigl und P. Krumholz, Mikrochemie, Pregl-Festschrift 1929, 83.

entleuchtete Flamme eines Bunsenbrenners gehalten. Bei Anwesenheit selbst kleiner Zinnmengen entsteht um das Reagensglas ein charakteristischer blauer Flammenmantel; da diese von H. MEISSNER [20] empfohlene Flammenreaktion eine Erfassungsgrenze von etwa 0,1 γ Zinn besitzt, so genügen für die Feststellung eines SnO_2-Gehaltes in einem unlöslichen Rückstand bereits wenige Stäubchen der Probe.

Man kann auch wenige mg des Rückstandes mit Kaliumcyanid verschmelzen, etwa hiebei entstandenes metallisches Zinn in Salzsäure lösen und das gebildete Zinnchlorür durch Aufbringen eines Tropfens der Lösung auf mit Kakothelin imprägniertem Filterpapier an einer Rotfärbung erkennen [21].

[20] Ztschr. analyt. Chem. **80**, 247 (1930); vgl. auch O. SCHMATOLLA, Chem. Ztg. **25**, 468 (1901).

[21] Über Einzelheiten dieses von G. GUTZEIT (Helv. chim. Acta 12 [1929], 720) empfohlenen Reaktion vgl. F. FEIGL, l. cit. S. 188.

Nachtrag zur mikro-massanalytischen Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in der Elementaranalyse. Über die massanalytische Bestimmung der Kohlensäure.

Von

J. Lindner,

Innsbruck.

(Eingelangt am 8. April 1936.)

Als Endergebnis eingehender Untersuchungen auf dem Gebiete der Elementaranalyse habe ich im Jahre 1935 in Form einer Monographie[1] eine ausführliche Anleitung zur Einrichtung und Ausführung der maßanalytischen Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mit einer zusammenfassenden Behandlung der bei der Verbrennungsanalyse allgemein verwendeten Behelfe und Materialien veröffentlicht. Trotz gründlicher Durcharbeitung aller einschlägigen Fragen haben sich seither einige neue Erfahrungen ergeben, die eine genaue Untersuchung und die Mitteilung der Ergebnisse an geeigneter Stelle erforderten.

Die Möglichkeit, die Kohlensäure in der Elementaranalyse mit hinreichender Genauigkeit maßanalytisch zu bestimmen, schien zunächst hauptsächlich davon abzuhängen, ob sich mit beschränkten Mengen überschüssiger, zur Titration bestimmter Lauge eine quantitave Absorption erreichen ließ. Da aber dieser Frage vorsorgend Rechnung getragen wurde, traten bei der Ausarbeitung des Verfahrens vielmehr solche Fehlerquellen hervor, die zu hohe Kohlensäure-Mengen vortäuschten. Erst nach Überwindung dieser letzteren Schwierigkeiten machten sich bei der Durchführung lange Zeit klaglos verlaufender Analysen doch auch Störungen bemerk-

[1] J. Lindner, Mikro-maßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse, Berlin 1935.

bar, die sich in Kohlensäure-Abgängen äußerten. Eine restlose Aufklärung der Fehlerquellen mußte sowohl mit Rücksicht auf die maßanalytische Elementaranalyse als auch mit Rücksicht auf die allgemeine Verwertbarkeit der an sich sehr exakten maßanalytischen Kohlensäure-Bestimmung erstrebt werden.

Bei den wiederholten Hinweisen auf die erwähnte Monographie (Mngr.) werden in den folgenden Ausführungen zur Vermeidung von Fußnoten unmittelbar die Seitenzahlen angegeben.

A. Begünstigung der Kohlensäure-Absorption durch beigemengte Luft.

Änderung der Absorptions-Vorrichtung.

Bei der ursprünglich gestellten Aufgabe, eine Einrichtung zum quantitativen Auffangen der Kohlensäure mit einer gemessenen Menge Titrierlauge zu finden, wurde im Falle der Elementaranalyse eine Verteilung der Kohlensäure (wie auch des auftretenden Wassers) auf ein größeres Luftvolumen vorausgesetzt, und es schien darin eine Erschwerung für die quantitative Erfassung zu liegen. Die Aufgabe konnte mit den in der Monographie beschriebenen Absorptions- und Titriergefäßen als vollständig gelöst gelten, weil die Absorption auch bei beschleunigten Luftströmen und bei wahren Mikro-Kohlensäurebestimmungen[2] auch mit weitgehend verkürztem Absorptionsröhrchen gelang. Die neue Feststellung zeigt, daß die Beimengung einer entsprechenden Luftmenge zur Kohlensäure den Absorptionsvorgang befördert und bis zu einem bestimmten Maße eine Voraussetzung für den quantitativen Verlauf bildet.

Die erwähnten Abgänge von Kohlensäure, die sich zu wahren Analysenfehlern steigerten, traten bei der Verbrennung von Anthracen auf, das oft für Test-Analysen verwendet wurde. Wiederholungen der Analysen mit vorsichtiger Verflüchtigung der Substanz führten zu richtigen Werten und schienen den naheliegenden Schluß auf unvollständige Verbrennung zu rechtfertigen. In Widerspruch hinzu standen die mit dem beschriebenen Verbrennungsrohr (Mngr. S. 288) sonst erreichte Sicherheit und die stets ge-

[2] Vgl. J. Lindner und Fr. Hernler, Mikrochemie, Emich-Festschrift 1930, S. 191; ferner J. Lindner und N. Figala, Mikrochemie **10**, 440 (1931/32).

nauen Wasserstoffwerte, die trotz dem geringen Wasserstoffgehalt der Substanz auffällig waren. Die Verfolgung der Frage führte zum Nachweis, daß in solchen Fällen, im Gegensatz zu allen bisherigen Erfahrungen, nicht absorbierte Kohlensäure aus der Barytvorlage entwich.

Die Beobachtung veranlaßte zu einer neuerlichen Untersuchung der Absorptionsbedingungen, die mit entsprechend vereinfachten Behelfen durchgeführt wurde. Mit Glasbehältern entsprechender Größe abgemessene Mengen von Kohlendioxyd wurden durch einen Luftstrom in die auch bei der Elementaranalyse verwendete, mit 10 cm^3 0,1-n. Barytlauge beschickte Vorlage (Mngr. S. 300) geleitet. Die Absorption blieb unvollständig, wenn CO_2 einheitlich oder in Wahrheit ohne wesentliche Vermischung mit dem aufgewendeten Luftstrom in die Vorlage gelangte, wofür auch bei der Elementaranalyse dann die Voraussetzungen bestehen, wenn eine kohlenstoffreiche und unzersetzt vergasende Substanz wie Anthracen rasch verflüchtigt und über das Kupferoxyd des Verbrennungsrohres geleitet wird. Vorsichtigere Verbrennung führte also nicht durch die Vervollständigung des Verbrennungsvorganges, sondern durch die Verdünnung der Verbrennungsprodukte mit Luft zur quantitativen Erfassung des Kohlendioxyds. In Übereinstimmung damit konnten nunmehr auch bei Carbonatanalysen [3] Abgänge von Kohlensäure hervorgerufen werden, wenn die letztere bei stillstehendem Luftstrom mit Absicht auf einmal freigemacht und dann einheitlich der Barytvorlage zugeführt wurde.

Die Erklärung dieser Erscheinung stellt den Analytiker vor eine äußerst verwickelte Frage vornehmlich physikalischer Art. Als festgestellt kann gelten, daß bei der ursprünglichen Auffassung des Problemes der CO_2-Absorption der Zeitbedarf für den Übergang des Kohlendioxyds aus dem Inneren der Gasblasen bis zur Lauge (Diffusion im Gasraum) vor dem Zeitbedarf für das Eindringen in die Lauge (Diffusion in der flüssigen Phase) einseitig in den Vordergrund gestellt worden war.

Die Geschwindigkeit der CO_2-Absorption durch Wasser und durch Laugen ist mit Rücksicht auf praktische und theoretische Interessen schon vielfach Gegenstand von physikalischen oder phy-

[3] Vgl. Anm. 2, ferner J. Lindner und Fr. Hernler, Ztschr. angew. Chem. **40**, 462 (1927).

sikalisch-chemischen Untersuchungen [4] gewesen und unter vereinfachten Versuchsbedingungen konnten gesetzmäßige Zusammenhänge zwischen der Absorptionsgeschwindigkeit und den zu erwartenden maßgebenden Umständen nachgewiesen werden. Für den Fall der komplizierten Bedingungen in der Analyse dürfte eine theoretische und zahlenmäßige Behandlung der Frage kaum durchführbar sein, immerhin läßt sich aber auf Grund der festgestellten Zusammenhänge und auf Grund einiger den Verhältnissen angepaßter Versuche für den Verlauf der Absorption, wie auch für die Wirkung dem Kohlendioxyd beigemengter Luft eine anschauliche Erklärung geben.

In der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Gas ist eine dünne Grenzschicht, ein Doppelfilm [5], anzunehmen, in dem andere physikalische Zustände als im Inneren der anstoßenden Phasen herrschen, und diese Haut bleibt bei Strömungen in der Flüssigkeit bestehen. Ist das Gas löslich, so tritt bei der ersten Berührung an der unmittelbaren Berührungsfläche eine rasche Aufnahme bis zur Sättigung ein, bei der weiteren Absorption kommt es auf den Diffusionsvorgang in der Flüssigkeit an. Wird letztere bewegt, so bildet der haltbare Film eine Sperrschicht, dessen Durchlässigkeit für die Absorptionsgeschwindigkeit maßgebend ist. Unter vereinfachten Bedingungen läßt sich ein zahlenmäßiger Zusammenhang der Absorptionsgeschwindigkeit mit der Löslichkeit und der Diffusionsgeschwindigkeit des Gases in der Flüssigkeit sowie mit dem Konzentrationsgefälle im Film nachweisen. Der Verlauf ist bei

[4] W. F. Knox, Wied. Ann. **54**, 44 (1895); J. Meyer, Ztschr. Elektrochem. **15**, 249 (1909); W. A. Roth, Ztschr. Elektrochem. **15**, 328 (1909); P. G. Ledig und E. R. Weaver, Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 650 (1924); R. V. Williamson und J. H. Mathews, Ind. engin. Chem. **16**, 1157 (1924); W. K. Lewis und W. G. Whitman, Ind. engin. Chem. **16**, 1215 (1924); W. G. Whitman und G. H. D. Davis, Ind. engin. Chem. **18**, 264 (1926); H. C. Weber und K. T. Nilsson, Ind. engin. Chem. **18**, 1070 (1926); Shinroku Mitzukuri, Science Reports Tohoku Imp. Univ. **18**, 245; C. **1929**, II, 1762; H. S. Davis und G. S. Crandall, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 3757 und 3769 (1930); J. W. Payne und B. F. Dodge, Ind. engin. Chem. **24**, 630 (1932); Sirozy Hatta, Technol. Rep. Tohoku Imp. Univ. **8**, 1 (1928); **10**, 613 und 630 (1932); Journ. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) **31**, 210 (1928); **35**, 559 (1932); **36**, 9 B (1933); C. 1929, **I**, 1886; C. 1933, **I**, 2359 und 2360; C. 1929, **I**, 715; C. 1933, **I**, 2909; L. B. Hitschcock, Ind. engin. Chem. **26**, 1158 (1934).

[5] W. K. Lewis und W. G. Whitman, a. a. O.

Verwendung von Laugen noch von deren Konzentration und im übrigen auch von der Temperatur abhängig.

Wird das Gas, wie bei der Analyse, mit der absorbierenden Flüssigkeit in aufeinanderfolgenden Blasen in Berührung gebracht, so müssen grundsätzlich die gleichen Zusammenhänge bestehen. In der neu auftretenden Blase setzt zunächst eine rasche Absorption ein, die mit Kohlendioxyd gesättigte Haut wird aber von der aufsteigenden Blase mitgeführt und die weitere Absorption kommt wieder im Wege des Diffusionsvorganges zustande. Der Vorgang aber wird im ganzen unübersichtlich, weil die Blasen mit schwankendem Luftgehalt auftreten, der Absorptionsvorgang selbst eine Änderung des Mischungsverhältnisses und damit eine Änderung des Konzentrationsgefälles im Film und endlich auch eine Verkleinerung der Berührungsfläche zur Folge hat. Verwendet man Barytlauge, so tritt als weitere Komplikation die Bildung des Niederschlages von Bariumcarbonat hinzu.

Wird ein CO_2-hältiger Gasstrom in einer schrägen Absorptionsröhre (Barytvorlage) durch Barytlauge geleitet, so überziehen sich die Blasen an der Mündung der Einleitungsröhre rasch mit einer Hülle von Bariumcarbonat und nehmen das Aussehen weißer Bälle an, die als beständige Gebilde mit rollender Bewegung an der Glaswand aufwärts wandern, scheinbar ohne maßgebende Verkleinerung. Das wahre Verhalten konnte mit einer einfachen Versuchsanordnung festgestellt werden. Eine dickwandige Glaskapillare, in waagrechter Lage und mit Teilung versehen, war an einem Ende senkrecht nach unten gebogen und eben abgeschliffen, am anderen Ende war eine Schlauchkappe angebracht, mit der sich ein Quecksilberfaden in der Kapillare durch einfaches Abquetschen und Entlasten des Schlauches hin- und herbewegen ließ. Wurde die Kapillare mit Kohlendioxyd gefüllt, dann mit dem umgebogenen Ende in Barytlauge getaucht und der Quecksilberfaden vorgetrieben, so bildete das verdrängte Kohlendioxyd an der Öffnung eine flache Blase, und nach dem Zurücksaugen in den Kanal konnte die Volumabnahme abgelesen werden. Blasen von 50 mm^3 Volumen büßten bei momentaner Hin- und Rückbewegung des Quecksilberfadens etwa $^1/_{10}$ ihres Volumens ein, in 5 Sek. etwa $^1/_3$, in 10 Sek. die Hälfte, in 1 Min. etwa $^9/_{10}$. — Nach 2 Min. war die Absorption fast vollständig.

Bei dauernder Beobachtung zeigten die Blasen nach der Bildung

der Carbonathülle lange Zeit keine entsprechende Verkleinerung, nach etwa 2 Min. löste sich aber die Hülle ab oder sie konnte durch leises Klopfen zum Abfallen gebracht werden. An der Öffnung der Kapillare kam dann die stark verkleinerte Blase zum Vorschein, die sich wieder mit Carbonat überzog; die Carbonathülle scheint also für sich eine Membran von gewisser Haltbarkeit zu bilden, die zur Verzögerung des Absorptionsvorganges beitragen dürfte. Die Verkleinerung der eigentlichen Blase spielt sich im Inneren der Hülle ab, indem Flüssigkeit durch die Membran eindringt, wobei aber die weitere Carbonatbildung im wesentlichen an der ursprünglichen Hülle vor sich zu gehen scheint.

Die vorteilhafte Wirkung eines beigemischten indifferenten Gases ist nach diesen Erscheinungen und Feststellungen leicht verständlich. Bei gleicher Größe der auftretenden Blasen entfällt auf äquivalente Mengen zu absorbierender Kohlensäure von Anfang eine größere Berührungfläche mit der Lauge. Dieser Vorteil erhöht sich aber durch den Absorptionsvorgang zunehmend, so daß das indifferente Gas schließlich für die Aufnahme der letzten CO_2-Reste eine verhältnismäßig große Berührungsfläche bereitstellt.

Bei den so gegebenen Zusammenhängen erscheint das Eindringen des Kohlendioxyds in die Flüssigkeit allein maßgebend und der ursprünglich vorangestellte Zeitbedarf für das Vordringen der Kohlensäure aus der Gasmischung bis zur Phasengrenze vernachlässigt. Dieser letztere Einfluß wäre bei reinem Kohlendioxyd vollständig ausgeschaltet, er muß sich aber notwendiger Weise bei einem bestimmten Mischungsverhältnis und einer bestimmten Größe der Blasen praktisch bemerkbar machen. Eine experimentelle Feststellung der hiezu erforderlichen Bedingungen wurde nicht versucht. Als extremer Fall dieser Wirkung könnte die Durchführung der Elementaranalyse nach BERZELIUS gelten, bei der das Verbrennungsgas über Quecksilber aufgefangen wurde, worauf man zur Bestimmung der Kohlensäure ein gewogenes Gefäß mit festem Kali in den Gasraum brachte und 24 Stunden darin belassen mußte.

Analysenfehler durch Auftreten von konzentriertem Kohlendioxydgas lassen sich, wie eingangs erwähnt, auch mit den bisherigen Vorrichtungen zur Analyse vermeiden, wenn die Verflüch-

tigung langsam durchgeführt wird, ein Vorgang, der an jenen bei der Verbrennung mit Platinkontakt erinnern würde. Die Notwendigkeit der besonderen Vorsichtsmaßnahmen bei bestimmten Substanzen wäre jedoch unerwünscht. Eine Abhilfe schien nach der Auffassung vom haltbaren Film als Sperrschicht zunächst dadurch möglich, daß man den Gasstrom zur Erzeugung einer neuen Berührungsfläche mit der Lauge mehrmals in Blasen austreten läßt, wie es beim GEISSLER'schen Kaliapparat der Fall ist. Tatsächlich konnte der Zweck mit entsprechenden Einsätzen in der Absorptionsröhre auch erreicht werden, doch hätte die Einrichtung eine bedeutend kompliziertere Ausführung der einfachen und im übrigen sehr zweckentsprechenden Barytvorlage zur Folge gehabt. Der richtige und einwandfreie Ausweg wurde in der Einschaltung eines Luftbehälters, „Verteilers", in den Gasstrom gefunden, der das zuströmende Kohlendioxyd auf ein entsprechend großes Luftvolumen verteilt. Die geeignete Ausführung des Verteilers und seine Wirkung wurde empirisch ermittelt.

Die Versuchseinrichtung sei durch die Reihenfolge der Apparate kurz angedeutet: Gasometer (mit konstantem Druck) → Blasenzähler → Natronkalkrohr → Regulierventil → Kohlensäure-Behälter → Verteiler → Barytvorlage → Mikro-Barytvorlage. — Die Kohlensäurebehälter waren in geeigneter Größe hergestellte Glaskugeln mit engen Ansatzröhrchen, die meist unmittelbar am KIPP'schen Aparat mit einheitlicher Kohlensäure gefüllt wurden. In einigen Fällen wurden auch Versuche mit CO_2-reichen Gasmischungen vorgenommen. Die Kohlensäure wurde durch den Luftstrom stets von oben nach unten aus dem Behälter verdrängt und durch den Verteiler (s. u.) zur Barytlauge geleitet. Die Barytvorlage war mit 10 cm^3 0,1-n Barytlauge beschickt, die nur in einigen Fällen zur Kontrolle der aufgewendeten Kohlensäuremenge zurücktitriert wurde. Zur sicheren Beurteilung der Vollständigkeit der Absorption wurde das entweichende Gas vielmehr noch durch eine Mikro-Barytvorlage (Mngr., S. 303) mit 1 cm^3 Barytlauge geleitet und die dort auftretende Kohlensäure quantitativ bestimmt. Die Versuche mußten, um ein Urteil zu ermöglichen, mit Absicht unter Bedingungen durchgeführt werden, bei denen mit unvollständiger Absorption zu rechnen war.

Das gewonnene, reiche Zahlenmaterial ist wegen der verschie-

denen maßgebenden Umstände und Einflüsse unübersichtlich und die Wiedergabe muß sich auf die wesentlichen Ergebnisse beschränken.

Von Bedeutung für die Vollständigkeit der Absorption ist vor allem die Ausführung der Barytvorlage, im besonderen die Länge der Absorptionsröhre, ihre richtige Einstellung und die richtige Größe und Anordnung der Öffnung, durch die die Gasblasen in die Lauge austreten. Von letzterem hängt das Auftreten des Gasstromes in kleinen Blasen ab. Im übrigen sei auf die Beschreibung in der Monographie, bezüglich der Länge der Absorptionsröhre besonders auch auf den folgenden Abschnitt B verwiesen. Die folgenden Angaben würden sich bei Verwendung einer anderen Barytvorlage zahlenmäßig nicht genau gleich, in den Zusammenhängen aber übereinstimmend herausstellen.

Die maßgebenden Umstände, auf die sich die Prüfung bezog, sind:

Die Menge der noch quantitativ erfaßbaren Kohlensäure im Vergleich zur aufgewendeten Lauge,

die Stromstärke,

die Menge der dem Kohlendioxyd beigemengten Luft, bei reinem Kohlendioxyd die Größe des Verteilers,

die Temperatur der Absorptionsvorlage.

Diese Faktoren sind so miteinander verknüpft, daß größere Anforderungen in einer Richtung größeres Entgegenkommen in anderer voraussetzen, eine größere Kohlensäuremenge z. B. entweder einen langsameren Luftstrom oder einen größeren Verteiler oder eine günstigere (höhere) Temperatur der Lauge.

Die Wirkung des Verteilers hängt außer von seinem Volumen auch von der Form ab. Weite, bauchige Behälter wirken besser als mäßige zylindrische Erweiterungen der Leitungsröhre. Dagegen zeigte sich kein eindeutiger Unterschied, wenn der Gasstrom entweder von unten nach oben oder von oben nach unten oder waagrecht durch die Erweiterung geleitet wurde. Auch besondere Versuche anderer Art, einen Einfluß der Lage des Verteilers auf den Verlauf der Mischung festzustellen, brachten kein klares Ergebnis.

Einer besonderen Hervorhebung bedarf der Einfluß der Tempe-

ratur. Wie auch von anderer Seite [6] gefunden wurde, erhöht höhere Temperatur sehr merklich die Absorptionsgeschwindigkeit, was nicht allein durch die Beschleunigung der Diffusionsvorgänge, sondern auch durch die Verminderung der Oberflächenspannung bewirkt wird. Der Gasstrom tritt aus dem letzteren Grunde unter sonst gleichen Umständen bei Zimmertemperatur in merklich kleineren Blasen auf als bei Kühlung der Vorlage mit Eiswasser.

Sollten bei Zimmertemperatur 8,3 cm³ Kohlendioxyd, entsprechend 3,8 mg Kohlenstoff in der Elementaranalyse und äquivalent 6.3 cm³ der 0,1-n Barytlauge, einheitlich und ohne Verteiler vollständig absorbiert werden, so mußte der Luftstrom auf 100 cm³/h verzögert werden. Bei 7 cm³, äquivalent 5,3 cm³ Lauge, war eine Steigerung der Stromstärke auf über 200 cm³/h zulässig. Bei Einschaltung eines Verteilers von 10.5 cm³ Volumen konnten dagegen über 8 cm³ Kohlendioxyd, äquivalent 6,0 bis 6,5 cm³ 0,1-n Lauge, noch bei Stromstärken von 400 bis 500 cm³/h quantitativ aufgefangen werden. Eine gleiche Stromstärke war auch zulässig, wenn die gleiche Menge Kohlensäure von Anfang auf ein mehrfaches Volumen Luft verteilt war.

War die Barytlauge mit Eiswasser gekühlt, so mußte bei Aufwendung von 8 cm³ Kohlendioxyd und bei Verwendung eines Verteilers von 10,5 cm³ die Stromstärke auf 200 cm³/h vermindert werden. Wurde ein Verteiler von 15 cm³ eingeschaltet, so ergaben sich bei 0° die folgenden genauer ermittelten Grenzbedingungen:

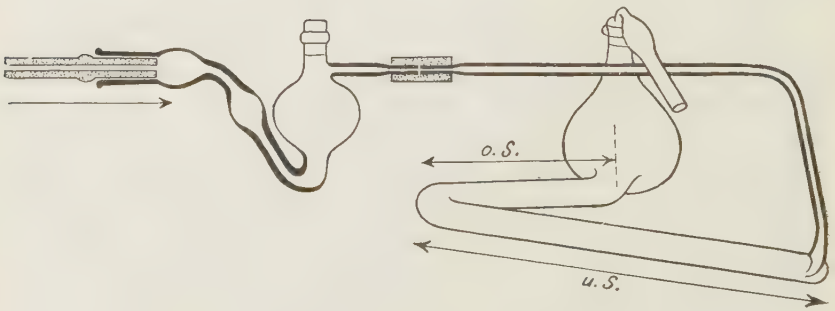
Stromstärke 400 cm³/h,	CO_2 7.3 cm³,	n/10-Lauge 5.6 cm³,	C ca. 3.4 mg
Stromstärke 300 cm³/h,	CO_2 8.0 cm³,	n/10-Lauge 6.1 cm³,	C ca. 3.7 mg
Stromstärke 200 cm³/h,	CO_2 8.9 cm³,	n/10-Lauge 6.8 cm³,	C ca. 4.1 mg

Die mit dem Auftreten konzentrierter Kohlensäure im Verbrennungsrohr verbundene Gefahr einer unvollständigen Absorption mußte sich daher mit der Anwendung eines Verteilers beheben lassen. Da die Barytlauge beim Auffangen gekühlt werden soll (vgl. Mngr., S. 246), war die Größe des Verteilers dieser ungünstigeren Voraussetzung anzupassen. Eine Überdimensionierung könnte einen gewissen Nachteil dadurch einschließen, daß der eingefügte Hohlraum an sich eine Verlängerung der Analysendauer bedingen würde. Ein Verteiler mit dem experimentell ermittelten erforder-

[6] Vgl. R. V. Williamson und J. H. Mathews; W. G. Whitman und G. H. D. Davis; J. W. Payne und B. F. Dodge; Sirôzi Hatta, a. a. O.

lichen Volumen von 15 oder 15 bis 20 cm³ gestattet dagegen vielmehr eine Verkürzung der Analysendauer wegen der zulässigen größeren Stromstärke.

Für den unmittelbar beabsichtigten Zweck, die Elementaranalyse bei Verwendung von rund 4 mg Substanz oder von Substanz mit höchstens 4 mg Kohlenstoffgehalt, mithin bei Verwendung von 10-cm³-Büretten und 0,1-n Titrierflüssigkeiten, hat sich eine vorteilhafte und völlig zweckentsprechende Einrichtung in der Weise ergeben, daß das zum Auffangen des Chlorwasserstoffes dienende, wegen seiner bisherigen Form als „V-Röhrchen" bezeichnete Gefäß (s. Mngr., S. 297 und 300) so umgestaltet wurde, wie die beigegebene Abbildung (links) zeigt. Der untere sackartige Teil nimmt das zur Aufnahme des Chlorwasserstoffes erforderliche Wasser, rund 0,5 cm³, auf, der obere kugelförmige Raum, 17 bis 18 cm³ fassend, dient als Verteiler und ermöglicht zugleich, den Chlorwasserstoff ohne Umfüllung im Auffanggefäß zu titrieren. Der nach dem Abnehmen des Gefäßes vom Apparat in das Zuleitungsröhrchen zurücktretende Teil der Salzsäure wird der Titration zugeführt, indem man den Tubus mit dem Finger verschließt und am Ableitungsröhrchen vorsichtig ansaugt. Die genaue Endtitration mit Vermeidung des Übertitrierens wird durch diesen vorhandenen Säurerest wesentlich erleichtert. Der Tubus, mit Absicht eng gehalten, etwa 7 mm weit, ist während des Auffangens mit einem festen Kautschukstopfen verschlossen (vgl. hiezu Abschnitt D).



Absorptionsgefäße für Chlorwasserstoff und Kohlensäure, 1:3.

In Übereinstimmung mit den Vorversuchen konnte bei Verwendung eines solchen Verteilers nunmehr, und zwar wiederholt Anthracen in Mengen bis zu 4,3 mg, über 4 mg Kohlenstoff enthaltend, fehlerfrei und unter rascher Verflüchtigung der Substanz analysiert werden. Selbstverständlich ist es empfehlenswert, in der Praxis zum Zwecke höherer Sicherheit mit der Substanzmenge bei so kohlenstoffreichen Verbindungen nicht über 3,5 bis 4 mg hinauszugehen. Im ganzen hat die Ausführung der Analyse durch die neue Einführung nicht nur an Sicherheit, sondern auch an Einfachheit gewonnen.

Über die Vermeidung der gleichen Fehlerquellen in sonstigen Fällen wurden keine Versuche angestellt, doch dürften sich folgende Annahmen aufstellen lassen.

In der Elementaranalyse dürften, wenn Substanzmengen im Bereich von 1 mg verbrannt werden, die im Verbrennungsapparat vorhandenen Hohlräume eine hinreichende Verteilung des Kohlendioxyds bewirken. Das abgeänderte Absorptionsgefäß ermöglicht aber eine bequemere Titration des Chlorwasserstoffes und kann schon aus diesem Grunde beibehalten werden. Bei der Analyse von 15 bis 20 mg Substanz und Verwendung der größeren Barytvorlage für 50 cm^3 Lauge bietet die längere Absorptionsröhre an sich schon eine größere Sicherheit. Zwar konnte bei der Karbonatanalyse unter Verwendung dieser Vorlage durch absichtlich rasche Entbindung der gesamten Kohlensäure ein geringer Entgang hervorgerufen werden, in der Elementaranalyse muß jedoch auch schon mit Rücksicht auf die vollständige Verbrennung auf eine allmähliche Verflüchtigung der größeren Substanzmenge Bedacht genommen werden.

Bei der Kohlensäurebestimmung in Karbonaten wird eine allmähliche Entwicklung des Kohlendioxyds im praktischen Falle durch das tropfenweise Zufügen der Salzsäure erreicht, wie sich ja auch Kohlensäure-Verluste bei vorschriftsmäßig durchgeführten Karbonatanalysen tatsächlich nicht bemerkbar gemacht haben.

B. Bemerkung zur Beschreibung der Barytvorlagen.

Bei der Beschreibung der Barytvorlagen in der Monographie ist bedauerlicher Weise in einem wichtigen Punkte, und zwar in den

Maßangaben für die Absorptionsröhren (S. 301) ein ernstes Versehen unterlaufen.

Aus einem vorläufigen Konzept wurden im Falle der Vorlagen für 10 cm^3 und für 5 cm^3 Lauge die Längenangaben, die richtig den unteren Teil der Absorptionsröhren betrafen (15 cm, bzw. 12 cm), versehentlich als Gesamtlängen in den endgültigen Text übernommen, wonach dann auch die entsprechenden Weiten (10 mm bzw. 8 mm) für die Röhren abgeleitet wurden. Die nachträgliche Entdeckung dieser falschen Angaben bot Anlaß, im Anschluß an die im Abschnitt A angeführten Versuche über Absorption auch Vorlagen mit verkürzter Absorptionsröhre zu prüfen, wobei sich merklich ungünstigere Resultate zeigten. Es seien daher an dieser Stelle unter Hinweis auf die obige Abbildung der Barytvorlage (rechts) die richtigen Maße für die Röhren festgelegt:

Verwendete Lauge (Größe der Büretten)	10	5 cm^3
Fassungsraum der Absorptionsröhren	ca. 12	ca. 6.5 cm^3
Lichte Weite der Absorptionsröhren	ca. 8.4	ca. 6.8 mm
Länge des unteren Schenkels, u. S.	15—16	ca. 11 cm
Länge des oberen Schenkels , o. S.	ca. 7—8	ca. 6 cm

Weite und Gesamtlänge der Absorptionsröhren sind im übrigen so miteinander in Übereinstimmung zu bringen, daß sich der angegebene Fassungsraum ergibt.

Die Maße für die Kölbchen und Einleitungsröhren sind in der Monographie richtig wiedergegeben, wie auch die dort gebrachten genaueren Abbildungen der Vorlagen in dreifacher Stellung den vorliegenden, berichtigten Maßangaben entsprechen.

C. Die Durchführung der Titration bei der maßanalytischen Kohlensäure-Bestimmung.

Unter Mitwirkung von V. Rank.

Außer der im Abschnitt A aufgeklärten und behobenen Fehlerquelle gelangte noch eine Störung anderer Art zur Beobachtung, die sich nach klagloser Durchführung zahlreicher Analysen zu zwei Zeiten einstellte und dann in ständig auftretenden CO_2-Abgängen äußerte. Die Fehler lagen meist noch im Bereich der sonst als zulässig betrachteten Abweichungen von 0,2 bis höchstens 0,3%,

ließen aber durch das stets negative Vorzeichen auf eine besondere Ursache schließen. Eine durchgreifende Untersuchung führte schließlich zur Feststellung, daß die CO_2-Verluste bei der Titration des überschüssigen Bariumhydroxyds nach dem Auffangen der Kohlensäure zustande kommen. Das Auftreten der Fehler hing teils mit der Ausführung der Titration durch andere Mitarbeiter, teils mit kleinen Änderungen an der Titriervorrichtung zusammen und zeigte an, daß der von Anfang an wohl beachteten Fehlerquelle noch nicht hinreichend vorgebeugt war.

Wie bekannt, muß zur richtigen Erfassung der vorhandenen Kohlensäure die Titration des überschüssigen Bariumhydroxyds bei Gegenwart des ausgefallenen Bariumkarbonats vorgenommen werden. Um der Gefahr eines Kohlensäureverlustes durch Einwirkung der Titriersäure auf das Karbonat zu entgehen, wurde die Salzsäure durch Zusatz von 2% Bariumchlorid auf ein höheres spezifisches Gewicht gebracht (Mngr. S. 229 [7]), womit eine Einwirkung noch unvermischter Säure an der Oberfläche verhindert werden sollte. Zufolge der Löslichkeit der Kohlensäure ist ein Übergang in den Gasraum nur an der Oberfläche möglich, während eine Bildung von Blasen im Inneren der Flüssigkeit beim Arbeiten mit 0,1-n Lösungen nicht eintreten kann. Die Maßnahme hat sich in der ursprünglichen Halbmikro-Analyse (vgl. Anm. 7), lange Zeit aber auch in der Mikro-Analyse als ausreichend erwiesen, und es kann daher nicht entschieden werden, ob mit dem Fehler unter Umständen auch in der ersteren zu rechnen ist. Im ganzen dürfte die Gefahr in der Mikro-Analyse schon wegen der kleineren Menge von Flüssigkeit und der verhältnismäßig größeren Oberfläche näherliegen, hauptsächlich aber trat sie wahrscheinlich wegen der Gepflogenheit, die Lauge beim Auffangen der Kohlensäure zu kühlen, mehr in den Vordergrund. Die damit bewirkte feine Verteilung des Niederschlages, die Bildung einer beständigen Suspension und das dadurch erhöhte spezifische Gewicht der zu titrierenden Flüssigkeit erscheinen geeignet, eine Reaktion zwischen Säure und Karbonat an der Oberfläche zu begünstigen.

Die Aufklärung der Störung hat auch in diesem Falle ohne

---

[7] Vgl. auch Ztschr. analyt. Chem. **66**, 305 (1925).

Änderung an den Einrichtungen zu einer einfachen, den Analytiker nicht belastenden Abhilfe geführt. Die Titration ist hiernach in folgender Art vorzunehmen:

Nach der Abnahme der Barytvorlage vom Analysenapparat wird der Karbonatniederschlag nach den Angaben in der Monographie (S. 360) möglichst vollständig aus der Absorptionsröhre in das Kölbchen gespült, das Phenolphthalein zugesetzt und mit Salzsäure unter mäßigem Schwenken bis zur Entfärbung titriert. Hiebei wird die Bürettenspitze so tief in das Kölbchen gesenkt, daß der Tubus durch den Bürettenschlauch verschlossen ist und ein Eindringen von kohlensäurehältiger Luft nicht stattfinden kann. Die Ablaufspitze darf nicht eintauchen, damit das Austreten der Tropfen verfolgt werden kann, sie muß aber hinreichend lang sein, damit sich kleine Tropfen Säure (zum Zwecke der Endtitration) durch Anlegen der Spitze an die Kölbchenwand und durch Umschwenken des Kölbchens abspülen lassen (vgl. Mngr. S. 225).

Die Vorlage wird nach der Titration rasch mit einem Kork verschlossen, der zum Schutz gegen Verunreinigung in einem etwas weiteren Röhrchen bereitgehalten wird. Man spült nun die Absorptionsröhre dreimal mit dem Kölbcheninhalt aus, um die darin befindlichen Reste von Lauge zu erfassen, und schüttelt darauf das Gefäß mit der wieder rot gewordenen Aufschlämmung kräftig durch, wobei kleine Mengen etwa frei gewordener Kohlensäure wieder aufgenommen werden. Der Kork wird nunmehr wieder durch den Verschluß mit Natronkalk-Röhrchen ersetzt, Gefäß mit Inhalt 10 Minuten im Wasserbad erwärmt und nach dem Abkühlen zu Ende titriert, wie in der Monographie (S. 361) angegeben ist.

Ein Fehler durch neuerliches Freiwerden von Kohlensäure unterläuft dabei nicht, weil die wenigen kleinen Tropfen noch erforderlicher Säure wieder durch Umschwenken von der Bürettenspitze abgespült werden und nicht frei an der Oberfläche zur Wirkung kommen, außerdem ist aber durch das Erwärmen auch ein Zusammenballen und Absetzen des Niederschlages bewirkt worden. Dagegen erfordert der neue Vorgang natürlich, daß ein Eindringen von Kohlensäure in das Gefäß beim Titrieren vollkommen vermieden wird.

Die fehlerhaften Kohlensäureabgänge erwiesen sich damit als

ausgeschaltet und die grundsätzliche Exaktheit der maßanalytischen Kohlensäurebestimmung durch Absorption mit Barytlauge und Titration dürfte durch die Aufklärung der beiden Störungen sowie durch den Nachweis ihrer Vermeidbarkeit zuverlässig bewiesen sein.

D. Über die Zulässigkeit von Verbindungsstücken aus Kautschuk.

Wegen des Aufnahmevermögens und der Durchlässigkeit für Kohlensäure beherbergen Kautschukschläuche als Leitungsröhren grundsätzlich eine Fehlerquelle, die Verwendung eines Schlauchstückes bei hart aneinander stoßenden Rohrenden konnte jedoch bei der Verbindung der Barytvorlage mit dem übrigen Analysenapparat als zulässig erachtet werden (vgl. Mngr. S. 44). Das Hinzukommen eines zweiten Kautschukstückes als Verschluß für den unter A beschriebenen Verteiler gab Anlaß, die Wirkung von Kautschukflächen nochmals, und zwar unmittelbar zu ermitteln.

Ein roter Schlauch von 5 mm lichter Weite und 1 mm Wandstärke wurde in ein Glasrohr von 7 mm Weite eingezogen und mit dicht eingesetzten Verbindungsröhrchen versehen, so daß sich ein nach außen abgedecktes Kautschukrohr von 53 cm Länge und 83 cm^2 Innenfläche ergab. Dieses Rohr wurde einige Tage mit Kohlensäure gefüllt gehalten, unter öfterer Erneuerung der Gasfüllung. Darauf wurde die frei vorhandene Kohlensäure durch einen raschen Luftstoß verdrängt und jene Kohlensäuremenge bestimmt, die vom Schlauch an einen regelmäßigen Luftstrom allmählich abgegeben wurde. Die Ableitung setzte rasch ein und verlor sich nach etwa drei Tagen. Das gesamte auftretende Kohlendioxyd war 9,2 cm^3 0.1-n Lauge äquivalent, rund 20 mg Kohlendioxyd oder 5,5 mg Kohlenstoff entsprechend.

Durch das vollständig entgaste Rohr wurden in Anlehnung an eine einzelne Analyse 8 cm^3 Kohlendioxyd, enthaltend rund 3,7 mg Kohlenstoff, mit einem Luftstrom von 200 cm^3/h hindurchbefördert und nach Ablauf von 6 Minuten die noch nachfolgenden Kohlensäurereste mikromaßanalytisch bestimmt. Es ergaben sich in aufeinanderfolgenden Zeiträumen

von	4′	10′	20′	7h	12h	
Kohlensäure	1,43	0,505	0,085	0,10	0,06	mg
Kohlenstoff	0,39	0,14	0,023	0,027	0,016	mg

Nach 20 Minuten waren demnach noch 0,066 mg, nach 40 Minuten noch 0,043 mg Kohlenstoff ausständig. Da sich die Wirkung der Kautschukflächen bei der für die Analyse vorgeschlagenen Anordnung (vgl. obige Abbildung) sicher auf ein Hundertstel oder weniger beschränkt, kann die Verwendung der beiden Kautschukstücke zweifellos auch nach dieser neuen Feststellung als noch zulässig betrachtet werden. Keineswegs läßt sich jedoch dieses Ergebnis auf die Mikro-Wasserstoffbestimmung übertragen.

Eine empfindliche Reaktion auf Chlorate, Bromate und Sulfite.

Von

I. M. Korenman,

Odessa.

Universität.

(Eingelangt am 8. April 1936.)

Zum Nachweis von Chloraten hat W. Autenrieth[1] eine Reaktion mit Indigo und schwefliger Säure angegeben. Indigo-(oder Indigocarmin)lösungen verändern sich nach Zusatz von schwefliger Säure nicht, hingegen tritt aber Entfärbung auf, wenn in saurer Lösung gleichzeitig Chlorat einwirkt. Nach Autenrieth soll diese Reaktion den Nachweis von 0,01 g $KClO_3$ (ohne Angabe des Volumens) ermöglichen. Nach meinen Befunden lassen sich mit Hilfe dieser gekoppelten Reaktion kleine Chloratmengen noch in sehr verdünnten Lösungen nachweisen, wenn man folgendermaßen verfährt.

Zu 2 ccm der neutralen oder sauren Chloratlösung werden 0.5 ccm gesättigter Na_2SO_3-Lösung, 3—4 Tropfen etwa 0,02% wässriger Indigocarminlösung zugefügt und mit 1 ccm 3 n-Salzsäure angesäuert. Die Blaufärbung verschwindet rasch, was als Zeichen des Vorhandenseins von Chlorat gelten kann.

Erfassungsgrenze: 0,4 γ $KClO_3$ in 2 ccm.

Grenzkonzentration: 1 : 5,000.000.

Dieser Nachweis läßt sich auch als Tüpfelreaktion ausführen, wenn man zu einem Tropfen Chloratlösung (0,03 ccm) auf einer Tüpfelplatte nacheinander 1—2 Tropfen 0,02%iger Indigocarminlösung, 1 Tropfen gesättigter Na_2SO_3-Lösung und 1 Tropfen 3 n-HCl zusetzt. Das Gemisch entfärbt sich rasch, während in einem Blindversuch die Färbung bestehen bleibt.

Erfassungsgrenze: 0,2 γ $KClO_3$ in 0,03 ccm.

Grenzkonzentration: 1 : 160.000.

Die Entfärbung von Indigo ist für Chlorat nicht spezifisch,

[1] Die Auffindung der Gifte, 1923, S. 295. S. auch A. W. Stepanow, Gerichtliche Chemie, 1929, S. 196 (russ.).

da auch andere Oxydationsmittel, wie Bromate oder Chromate in gleicher Weise wirken. Die unter den beschriebenen Versuchsbedingungen entsprechenden Empfindlichkeitsdaten betragen bei Bromat:

als Eprouvettenreaktion: Erfassungsgrenze: 0,66 γ $KBrO_3$ in 2 ccm; Grenzkonzentration: 1 : 3,000.000.

Tüpfelreaktion: Erfassungsgrenze: 0,24 γ $KBrO_3$ in 0,03 ccm; Grenzkonzentration: 1 : 125.000.

Mit dieser Reaktion wies ich bis zu 0,001% $KBrO_3$ in KBr nach.

Durch einige Oxydationsmittel, wie Permanganat und Hypochlorit[2] wird Indigocarmin auch ohne Na_2SO_3 entfärbt.

Andere Oxydationsmittel entfärben Indigocarmin nicht. Durch $K_3Fe(CN)_6$ und KJO_3 wird bei Anwesenheit von Na_2SO_3 und HCl die blaue Lösung grün gefärbt.

Besagte Reaktion gestattet die Auffindung von 0,02 mg $KClO_3$ bzw. $KBrO_3$ in 10 mg KJO_3, d. h. sie ermöglicht es, noch 0,2%ige Beimischung von $KClO_3$ bzw. $KBrO_3$ in KJO_3-Präparaten nachzuweisen.

Die Reaktion zwischen Chlorat-Sulfit und Indigo läßt sich auch zum Nachweis von Sulfiten verwenden.

2 ccm Lösung von schwefliger Säure oder Sulfit versetzt man mit 0,5 ccm gesättigter $KClO_3$-Lösung, säuert mit 1 ccm 3 n-HCl an und bringt 2—3 Tropfen 0,02%iger Indigocarminlösung hinein — die Blaufärbung verschwindet rasch.

Erfassungsgrenze: 2,5 γ SO_2 in 2 ccm.

Grenzkonzentration: 1 : 800.000.

Zur Durchführung als Tüpfelreaktion wird in einer kleinen Porzellanschale 1 Tropfen der zu untersuchenden Lösung mit einem Tropfen des Gemisches von 1 Volum 0,02%iger Indigocarminlösung, 1 Volum gesättigter $KClO_3$-Lösung und 2 Volumina 3 n-HCl bzw. H_2SO_4 versetzt. Ist Sulfit vorhanden, so verschwindet die Blaufärbung des Tropfens rasch.

Erfassungsgrenze: 0,5 γ SO_2 in 0,03 ccm.

Grenzkonzentration: 1 : 60.000.

Von den anderen Reduktionsmitteln liefert diese Reaktion Na_2S (1 : 30.000) und $Na_2S_2O_3$ (1 : 1500).

[2] Die Empfindlichkeit für Chlorkalk erreicht nach meinen Beobachtungen 20 γ dieses Stoffes in 2 ccm Lösung, d. h. 1 : 100.000.

Objektive Mikrophotometrie.

Von

P. Krumholz.

Aus dem Chemischen Laboratorium der Volkshochschule, Wien, 16. Vorstand: Dozent Dr. F. Feigl.

(Eingelangt am 18. Januar 1936.)

Die Verfeinerung der apparativen Meßtechnik hat in den letzten Jahren dazu geführt, daß die bis dahin als weniger genau angesehene Kolorimetrie zu einer, anderen mikrochemischen Arbeitsweisen gleichwertigen, oft sogar überlegenen Methode ausgebaut werden konnte. Umso verwunderlicher muß es erscheinen, daß die neuerdings wiederholt beschriebenen und auch in den Handel gebrachten Kolorimeter bzw. Photometer mit Photozellen als Lichtindikator für die Zwecke der quantitativen Mikroanalyse nur recht mangelhaft ausgenutzt worden sind.

Die mit Hilfe einer photometrischen Methode bestimmbare Konzentration einer farbigen Lösung hängt — monochromatische Beleuchtung vorausgesetzt — gemäß dem Beer-Lambert'schen Gesetz

$$-\log J/J_0 = k \,.\, c \,.\, d$$

(J_0 ursprüngliche, J durchgelassene Lichtmenge, c Konzentration, d Schichtdicke, k Extinktionskoeffizient) von dem Betrag des Extinktionskoeffizienten, der Schichtdicke der Lösung und jenem Betrag der Absorption ab, der noch mit der angestrebten Genauigkeit bestimmt werden kann. Um bei gegebener Substanzmenge eine möglichst hohe Absorption zu erreichen, muß k möglichst groß sein, das heißt Licht jener Wellenlänge verwendet werden, welche dem Absorptionsmaximum der Lösung entspricht. Weiterhin sollte die Schichtdicke möglichst groß gewählt werden. Praktisch ist letzteres jedoch meist nicht ratsam, da sonst geringste und unkontrollierbare Trübungen und Eigenabsorptionen der rei-

nen Lösungsmittel eine genaue Messung unmöglich machen. Aus dem gleichen Grunde sind Absorptionswerte von weniger als 10% (bei einer Schichtdicke von ca. 20 mm) zumindest innerhalb einer einfachen Arbeitsmethodik quantitativ nicht mehr auswertbar.

Die Verwendung einer monochromatischen Strahlungsquelle ist jedoch mit einem beträchtlichen Aufwand an apparativen Hilfsmitteln verbunden. Da nun die Absorptionskurven der meisten farbigen Lösungen ziemlich flach sind, ist es ohne nennenswerte Einbuße an Genauigkeit und Empfindlichkeit möglich, mit gefiltertem Licht zu arbeiten. Allerdings muß die Durchlässigkeit der Filter möglichst eng sein, da sonst große Abweichungen vom BEER'schen Gesetz auftreten können, was eine Herabsetzung der Meßgenauigkeit zur Folge hat.

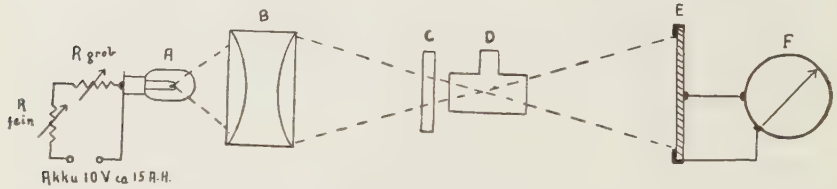


Abb. 1.

Die bestimmbare Substanzmenge kann bei gegebener Schichtdicke durch Verringerung des Volumens, das heißt des Querschnittes des Absorptionsgefäßes, beliebig verringert werden. Im Handel erhältliche Photozellenkolorimeter[1] besitzen Küvetten, die bei einer Schichtdicke von 10 mm ca. 10 cm² fassen; derartige Küvetten können wohl nicht als Mikroküvetten bezeichnet werden und dementsprechend sind die damit bestimmbaren Substanzmengen, abgesehen von der recht mangelhaften Filterung des Lichtes, nicht sehr gering.

Es wurde daher versucht, auf Grund der oben angestellten Überlegungen, ein objektives Mikrophotometer zu konstruieren, welches die Bestimmung kleinster Substanzmengen mit tunlichst hoher Genauigkeit gestattet.

Als Lichtindikator wurden Sperrschichtzellen verwendet, welche auch bei geringer Belichtung einen so großen Photostrom liefern,

[1] Z. B. Das lichtelektrische Kolorimeter nach LANGE.

daß dieser mit einem Zeigergalvanometer gemessen werden kann. Abb. 1 zeigt ein Schema der verwendeten Anordnung, Abb. 2 eine Ansicht des fertigen Kolorimeters [2].

Das Licht einer punktförmigen Lichtquelle A (10 Volt, 0,65 Ampere) wird durch das Linsensystem B zu einem Strahlenbündel vereinigt, welches durch das auswechselbare Filter C und die Kü-

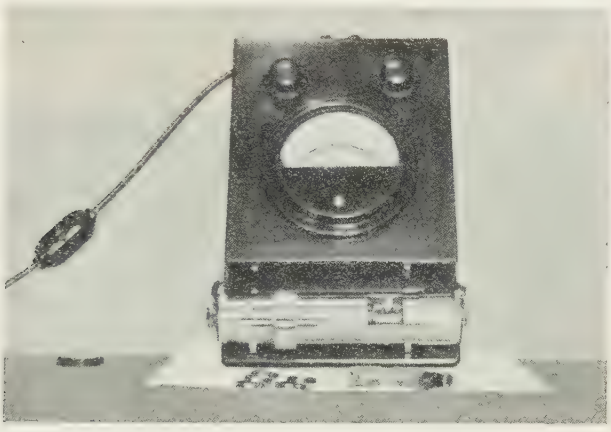


Abb. 2.

vette D auf die Photozelle E fällt. Durch den besonderen Strahlengang wird eine hohe Ausnützung der Lichtquelle, trotz des geringen Querschnittes der Küvetten ermöglicht. Der Photostrom wird an einem Mikroamperemeter (Meßbereich ca. 50 Mikroampere bei 1700 Ohm Widerstand) abgelesen. Die Regelung der Empfindlichkeit des Apparates erfolgt nicht, wie sonst üblich, durch Shuntung des Meßinstrumentes, sondern durch Veränderung der Lampenspannung mit Hilfe zweier Präzisionswiderstände für Grob- und Feinregelung. Diese Art der Regelung hat vor allem den Vorteil, daß Änderungen der Lampenspannung (z. B. durch die stetige Entladung des Akkumulators), die eine Änderung der spektralen Verteilung der Lichtquelle und damit der Eichung des Apparates zur Folge haben können, zur Gänze ausgeschaltet sind.

Als Lichtfilter werden in der Masse gefärbte SCHOTT'sche Farb-

[2] Die zum Musterschutz angemeldete Apparatur wird von der Fa. PAUL HAACK, Wien, IX., in den Handel gebracht.

gläser verwendet, die jeweils einen Spektralbereich von ca. 100 $\mu\mu$ durchlassen. In Abb. 3 sind die wirksamen Durchlässigkeiten der Filter als Funktion der Wellenlänge des Lichtes dargestellt. Die wirksame Durchlässigkeit ist das Produkt der absoluten Durchlässigkeit der Filter mit der Zellenempfindlichkeit und der Strahlungsintensität der Lampe bei der gegebenen Wellenlänge. Nur dieses Produkt, nicht aber die Filterdurchlässigkeit allein ist ein richtiges Maß für die Filterwirkung.

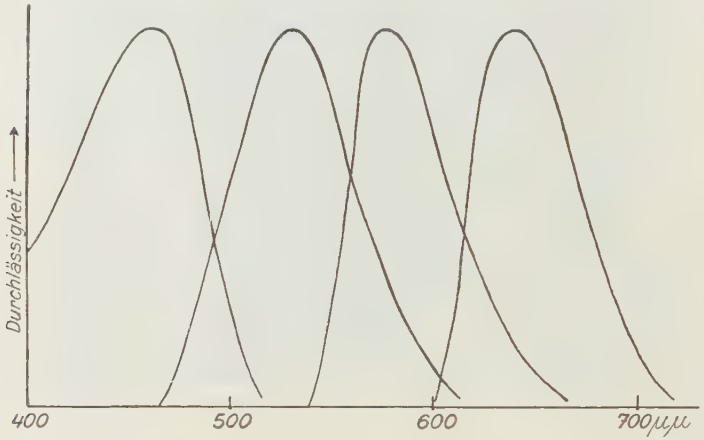


Abb. 3.

Die verwendeten Küvetten (Abb. 4) besitzen bei einer Schichtdicke von 20 mm ein Füllvolumen von rund einem Kubikzentimeter.

Vor erstmaliger Inbetriebsetzung muß das Photometer justiert werden. Hiezu wird das Instrument mit dem Grünfilter beschickt und durch Betätigung des Grobwiderstandes, der zugleich als Ausschalter ausgebildet ist, die Lichtquelle eingeschaltet. Man bringt nun vor die, vor dem Filter angebrachte Blende ein Stück weißes Papier, lockert die an der Lampenfassung außen befindliche Zentrierungsmutter und stellt die Lampe so ein, daß das Bild des Fadens genau in die Mitte der Blende fällt, bzw. diese symmetrisch erfüllt. Hierauf entfernt man das Papier, beschickt das Kolorimeter mit einer mit Wasser gefüllten Küvette und verschiebt den Tubus der Lichtquelle so lange, bis das Meßinstrument den größten Ausschlag zeigt (der Ausschlag wird bei Verschieben nach

rechts und links geringer). Die Stellung wird nun fixiert. Diese Justierung braucht nur bei einer eventuell vorgenommenen Auswechslung der Lampe wiederholt zu werden.

Das Kolorimeter muß so aufgestellt werden, daß von außen kein Licht auf die Zelle fällt, d. h. daß das Meßinstrument bei ausgeschalteter Lampe keinen Ausschlag zeigt. Zweckmäßig ist eine solche Aufstellung, bei welcher die Kolorimeterachse senkrecht zu der Lichtquelle (Fenster, Lampe) steht. Eine über dem Apparat in ca. 1 m Entfernung angebrachte Lampe ist ohne Einfluß.

Abb. 4.

Eine Konzentrationsbestimmung mit Hilfe des Photometers wird folgendermaßen durchgeführt: Das Instrument wird mit einem geeigneten Filter (man wählt jenes Filter, bei dem die verwendete Lösung die größte Absorption zeigt) und einer mit Wasser gefüllten Küvette beschickt und hierauf die Lampe eingeschaltet. Nach 2 bis 3 Minuten wird der Zeiger des Meßinstruments mit Hilfe der Regelwiderstände auf Vollausschlag gebracht. Nun tauscht man die Wasserküvette gegen eine mit der Probelösung gefüllte und liest den Ausschlag des Meßinstrumentes ab. Die Messung wird nun, gegebenenfalls nach Kontrolle des Vollausschlages, wiederholt. Bei größerer Abweichung des letzteren von 100 Teilstrichen wird das erste Meßresultat verworfen. Die Auswertung der Meßergebnisse erfolgt auf Grund einer einmalig vorzunehmenden Eichung. Hiezu wird die Küvette der Reihe nach mit Lösungen

verschiedenen und bekannten Gehaltes gefüllt und der Ausschlag des Meßinstrumentes als Funktion der Substanzmenge graphisch dargestellt. Die Herstellung der Eichlösungen muß natürlich in gleicher Weise erfolgen, wie die später auszuführenden Bestimmungen. Da in den meisten Fällen das BEER-LAMBERTsche Gesetz zumindest annähernd erfüllt ist und der Photostrom eine nahezu lineare Funktion der Belichtung ist, empfiehlt es sich, die Logarithmen der Instrumentenablesung geteilt durch 100 (entsprechend J/J_0) als Funktion der Substanzmenge aufzutragen. Man erhält dann nahezu gerade oder nur wenig gekrümmte Eichkurven.

Da die Charakteristik der Zellen sich bei längerer Belichtung ein wenig ändert, soll das Kolorimeter nicht unbenützt eingeschaltet bleiben. Eine Änderung der Charakteristik bei Verwendung des Grünfilters tritt auch ein, wenn die Zelle knapp vor der Messung mit andersfarbigem oder weißem Licht bestrahlt wurde. Man schalte daher den Apparat vor der Messung auf ca. 30 Minuten aus. Da die Zellen einen, wenn auch geringen Temperaturkoeffizienten besitzen, soll die Eichung tunlichst bei einer Temperatur erfolgen, bei der später gemessen wird. Temperaturschwankungen von mehr als ± 2 sollen vermieden werden.

Die Küvetten sind öfters mit Chromschwefelsäure zu entfetten, man achte auf blasenfreie Füllung derselben. Die Stirnflächen der Küvetten müssen sorgfältig gereinigt werden. Die Küvetten sollen stets in einer Richtung (bezeichnete Seite in Richtung der Lampe) in den Apparat eingesetzt werden. Da die verschiedenen Küvetten Abweichungen in der Absorption von einigen Zehntel Teilstrichen aufweisen können, empfiehlt es sich, e i n e Küvette als Wasserküvette zu verwenden und relativ zu dieser die Absorption der anderen Küvetten zu bestimmen. Bei Abweichungen des M e ß-Ausschlages von 100 Teilstrichen verwende man das Verhältnis des jeweiligen Meßausschlages zu dem „Wasserwert" der Küvette als Grundlage für Eichung und Messung.

Bei Beachtung dieser wenigen Vorsichtsmaßnahmen kann eine stets reproduzierbare Meßgenauigkeit von etwa ± 0,5 Teilstrichen erzielt werden.

Bei annähernder Gültigkeit des BEER-LAMBERTschen Gesetzes

ergibt sich hiefür folgende relative Fehlerverteilung in Abhängigkeit von der Ablesung des Meßinstrumentes (Abb. 5).

Um ein annäherndes Bild von der Leistungsfähigkeit der verwendeten Anordnung zu erhalten, wurden einige Eichkurven mit Lösungen farbiger Stoffe aufgenommen. Es wurden untersucht: Jod-

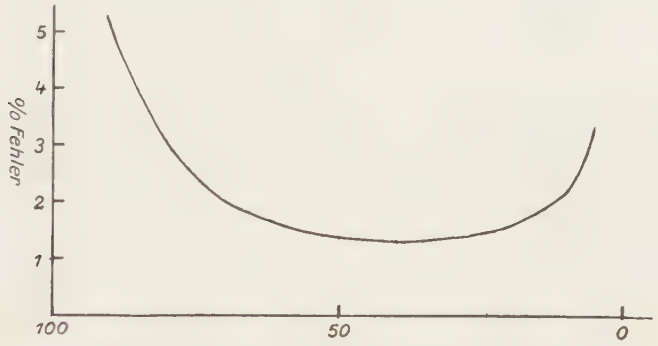


Abb. 5.

lösungen (mit Blaufilter), Kaliumpermanganat (Grünfilter) und ammoniakalische Kupfersulfatlösungen[3] (Gelbfilter). In Abb. 6

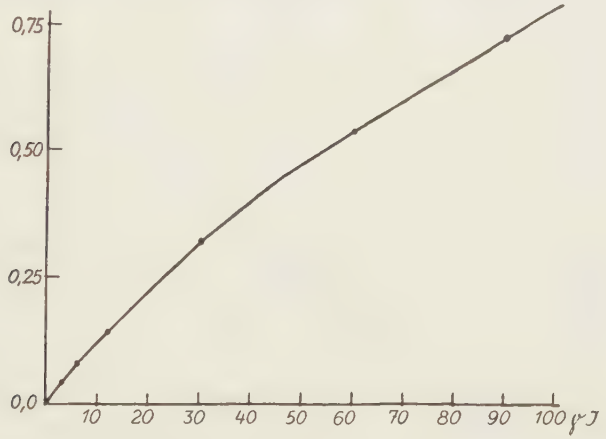


Abb. 6.

[3] Die Lösungen enthielten im Kubikzentimeter 0,02 g NH_4Cl und 0,1 ccm konz. Ammoniak.

bis 8 sind die logarithmischen Eichkurven wiedergegeben. Wie daraus hervorgeht, liegt der Meßbereich der Anordnung auch bei Ver-

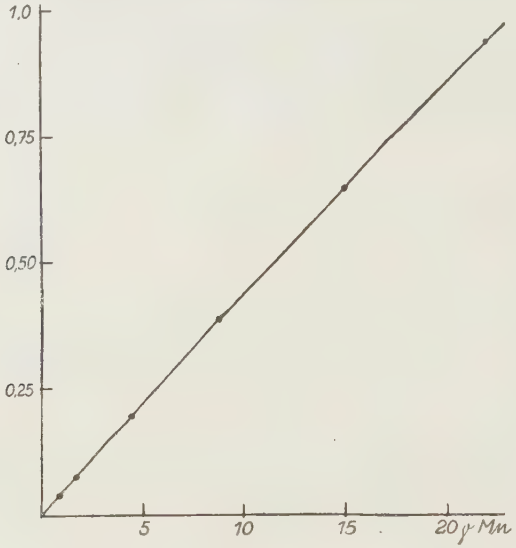


Abb. 7.

wendung mäßig empfindlicher Farbreaktionen in der Größenordnung der Gamma, und kann, wie später gezeigt werden soll, durch

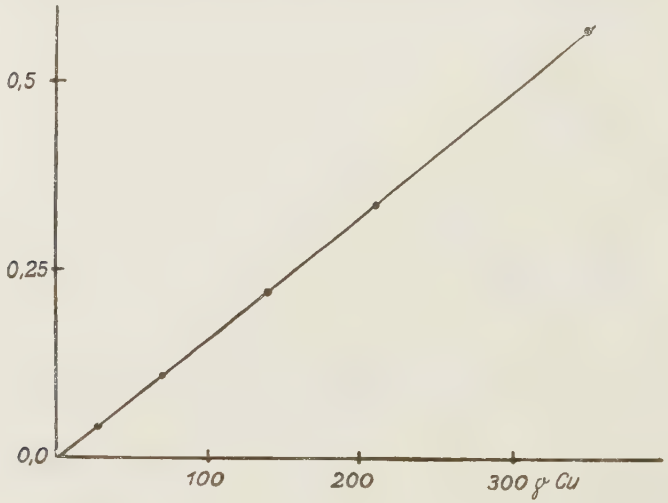


Abb. 8.

Wahl empfindlicher Farbreaktionen noch unterschritten werden. Im Hinblick auf diese kleinen bestimmbaren Substanzmengen ist die erreichbare Genauigkeit von etwa 2% als höchst befriedigend anzusehen. Vor den Methoden der visuellen Photometrie, die kaum eine größere Meßgenauigkeit erreichen lassen[4], besitzt die vorangehend beschriebene Anordnung den Vorzug einer ungemein raschen, bequemen und das Auge nicht ermüdenden Arbeitsweise. Bei kleinen Absorptionswerten ist sie überdies auch an Genauigkeit den visuellen Methoden weit überlegen.

[4] Vergleiche dazu die Fehlerangaben bei C. URBACH, Stufenphotometrische Absorptionsmessungen in der medizinischen Chemie, Wien, 1926, S. 16. Verlag E. HAIM. Bei Ermüdung des Auges sind die visuellen Ablesefehler aber wesentlich höher!

Qualitative Reaktion auf Bromate.

Von

Friedrich L. Hahn.

Escuela Politécnica, Quito-Ecuador.

(Eingelangt am 28. April 1936.)

Unter der gleichen Überschrift empfiehlt I. M. Korenman [1] eine altbekannte Reaktion, die Zerstörung von Methylorange in salzsaurer Lösung, bisher als Endanzeige bei Bromat-Titrationen verwandt, nunmehr zum Nachweis dieses Stoffes. Abgesehen davon, daß der Nachweis nicht sehr empfindlich ist, lassen sich gegen die Art der Reaktion schwere Bedenken geltend machen: Sie ist als Oxydationsreaktion grundsätzlich unspezifisch, und wenn sich Korenman auch bemüht hat, die Ungefährlichkeit anderer Oxydantien nachzuweisen, so bleibt doch unübersehbar, ob nicht wieder andere (z. B. Hypochlorit) oder die geprüften bei Gegenwart irgend einer Katalysator-Spur die gleiche Reaktion geben. Ein wirklich zuverlässiger Bromat-Nachweis darf sich nicht auf das Oxydationsvermögen allein gründen, sondern auf die Tatsache, daß bei der Reduktion des zu prüfenden Stoffes Brom entsteht und ein solcher Nachweis kann sofort angegeben werden, da wir ja im Fluorescein ein außerordentlich empfindliches Reagens auf Brom besitzen.

Für die erforderliche Fluorescein-Lösung löst man 0,1 g Fluorescein [2] in 5 cm^3 ca. 0,1 n-Natronlauge und verdünnt zum Liter; die Lösung enthält 100 $\gamma \,.\, cm^{-3}$.

Zur Probe versetzt man 1 cm^3 der zu prüfenden Lösung mit 0.1 cm^3 Fluorescein (10 γ), fügt eine Spatelspitze fester Oxalsäure hinzu und erwärmt bis ans Sieden; bei Mengen bis herab zu 20 γ Bromat ist gegen eine Vergleichsprobe die Verfärbung von grün-

[1] Ztschr. analyt. Chem. **103**, 269 (1935).

[2] Vgl. den Bromid-Nachweis: Fr. L. Hahn, Mikrochemie **17**, 222 (1935); dort ist versehentlich (S. 228) 5 g Fluorescein angegeben.

gelb nach braungelb schon in der sauren Lösung deutlich, unverkennbar wird der Unterschied nach Alkalisierung der Lösung, wodurch nach 10 γ Bromat ziemlich sicher erkannt werden können. Diese geringe Empfindlichkeit ist erstaunlich, denn die Grenze des oben erwähnten Bromid-Nachweises (Anm. 2) liegt bei 0,1 $\gamma \cdot cm^{-3}$. Die Empfindlichkeit konnte weder durch Verminderung der Fluorescein-Menge, noch durch Veränderung des Oxalsäure-Zusatzes verbessert werden. Offenbar wird ein beträchtlicher Teil des Bromats zu Bromid reduziert, ohne mit dem Fluorescein zu reagieren, und dieser Anteil steigert sich bei Verminderung des Fluorescein-Zusatzes, so daß diese an sich eine höhere Empfindlichkeit verbürgende Maßnahme hier nichts helfen kann. War dem aber so, dann mußte eine nachträgliche Oxydation, wie sie beim Bromid-Nachweis vorgeschrieben ist, die Empfindlichkeit verbessern können. Diese Erwartung hat sich bestätigt. 1 cm^3 Lösung, darin 2 γ Bromat, wurden wie oben behandelt, aber nach dem Erwärmen zunächst abgekühlt und tropfenweise mit einer $^1/_{10}$-molaren Lösung von Chloramin versetzt (1—3 Tropfen unter Schütteln). Nach dem Alkalischmachen war der Unterschied gegen die Vergleichslösung unverkennbar, sowohl mit 10 γ als auch mit 5 γ Fluorescein.

Prüfung von Kaliumchlorat. 10 γ Kaliumbromat in 0,1 g Kaliumchlorat sind deutlich erkennbar, wenn die Probe, wie vorstehend angegeben, durchgeführt wird.

Prüfung von Kaliumbromid. Hier haftet selbstverständlich auch der Fluorescein-Probe der Mangel an, daß sie zur Probe auf Oxydantien im allgemein wird, aber gerade in diesem Fall dürfte kaum ein anderes wirksames Oxydans als Verunreinigung des Bromids in Frage kommen[3]. Wie nicht anders zu erwar-

[3] Jodate in größeren Mengen können bei Reduktion durch Oxalsäure aus Fluorescein Jodeosin bilden, aber selbst 100 . cm^{-3} geben diese Reaktion noch nicht. Es ist daher nicht möglich, Jodate in dieser Weise auf einen Bromatgehalt zu prüfen, dagegen dürfte eine Verwechslungsmöglichkeit kaum bestehen, da zur Erkennung von Jodat in derartigen Konzentrationen schon die einfache Probe mit Jodid in schwach saurer Lösung ausreicht und überdies genügend empfindliche Unterscheidungsreaktionen bekannt sind[4].

[4] Vgl. F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2. Aufl., 301/302.

ten, ist die Probe außerordentlich empfindlich. Man löst 1 g des zu prüfenden Bromids unter Zusatz von 2—5 γ Fluorescein in 1,2 cm^3 Wasser, indem man bis zum Sieden erhitzt, säuert mit 1 Tropfen verd. Schwefelsäure an und macht nach ½ Minute alkalisch; 0,1 γ Bromat ist sicher erkennbar.

Empfindlichkeitszahlen bei Verwendung von 1 cm^3 Lösung.

Bromat in Wasser: Erfassungsgrenze 2 γ. Grenzkonzentration $2 . 10^{-6}$.

Bromat im Chlorat: 10 γ in 0,1 g; Grenzverhältnis $10^{-4} = 0{,}01\%$.

Bromat im Bromid: 0,1 γ in 1 g; Grenzverhältnis 10^{-7}.

Ein neues Prinzip der Absorption von Gasen und Dämpfen. — Bestimmung kleinster Mengen flüchtiger Bromide.

Von

Friedrich L. Hahn.

Escuela Politécnica, Quito-Ecuador.

(Eingelangt am 28. April 1936.)

Sollen in Gasströmen kleine Mengen von bestimmten Gasen oder leicht flüchtigen Dämpfen ermittelt werden, so leitet man sie im allgemeinen durch Absorptionsapparate, die mehr oder weniger kompliziert und mehr oder weniger wirksam sein können. Einfacher kann es vielfach sein, dem Gasstrom ein leicht kondensierbares Lösungsmittel in Dampfform beizumischen, und zwar in solcher Menge, daß es bei der darauf folgenden Kondensation in einem gewöhnlichen Kühler den zu bestimmenden Stoff völlig mit niederreißt. Ich habe von diesem Prinzip schon einmal Gebrauch gemacht, bei der Bestimmung chlorentwickelnder Stoffe, wo Tetrachlorkohlenstoff als Treibgas für das entwickelte Chlor und zugleich zum Binden des freiwerdenden Jods benutzt wurde[1], und es schien mir wichtig, weitere Anwendungsmöglichkeiten zu prüfen, weil man von dem Verfahren folgende Vorteile erwarten konnte: Die Apparaturen werden sehr einfach und handlich. — Man muß zur vollständigen Absorption mit sehr geringen Mengen Lösungsmittel auskommen können und, falls der absorbierte Stoff maßanalytisch oder durch Farb- oder Trübungsmessung oder ähnliche Verfahren bestimmt werden soll, entsteht ein weiterer Vorteil in der gleichen Richtung dadurch, daß das Überspülen in die Arbeitsgefäße wegfällt; das Kondensat kann unmittelbar in diesen aufgefangen werden. Dieser Umstand ermöglicht es auch, das Kondensat in einzelnen getrennten Anteilen aufzufangen und mühelos

[1] Fr. L. Hahn, B. **63**, 579 (1930).

das zeitliche Fortschreiten in der Bildung des zu bestimmenden Stoffes zu verfolgen, ein Vorteil, der stets dann stark ins Gewicht fallen wird, wenn sich die Bildungsreaktion noch in der Erprobung befindet. — Schließlich aber wird man hier mit der Verwendung reiner Lösungsmittel auskommen in Fällen, wo die Absorptionsapparate mit Lösungen von Chemikalien beschickt werden müssen, welche die zu absorbierenden Stoffe chemisch binden. Daß es vielfach von Vorteil sein kann, wenn bei der Absorption ein Überschuß von Natronlauge, Soda, starken Säuren oder dergleichen vermieden wird, ist ohne weiteres klar. — Im folgenden sei über einen weiteren Fall berichtet, bei dem sich das angegebene Prinzip vorzüglich bewährt hat.

Zur Bearbeitung pharmakologischer Probleme sollten in physiologischen Substraten kleinste Mengen gelösten oder adsorbierten, jedenfalls also abtreibbaren Bromäthyls bestimmt werden. Da sehr ausgedehnte Versuchsreihen erforderlich waren, mußte hierfür ein rasches und einfaches Verfahren gesucht werden; folgender Arbeitsgang schien aussichtsreich.

Das Halogenalkyl wird aus dem erwärmten Material durch einen Luftstrom ausgetrieben und mit etwas Wasserdampf in ein glühendes Quarzrohr geleitet; in diesem wird das Brom als Bromwasserstoff abgespalten. In dem nun folgenden Kühler nimmt das kondensierte Wasser den Bromwasserstoff völlig auf, und in dem abfließenden Destillat kann nach dem von mir angegebenen Verfahren[2] das Brom kolorimetrisch bestimmt werden. Der Erfolg entsprach durchaus den Erwartungen.

Abb. 1 zeigt den verwendeten Apparat. An den Normalschliff bei R können beliebig viele Wägerohre der gezeichneten Form angesetzt werden. Für die Rohre sind übergeschliffene Verschlußkappen vorhanden; so ist es möglich, eine ganze Reihe von Stoffproben abzuwägen (z. B. verschiedene Teile desselben narkotisierten Gehirns), sie rasch einzufrieren (Kohlensäureschnee + Aceton; Eisschrank genügt nicht, um eine Veränderung auszuschließen) und nach beliebiger Aufbewahrung der Reihe nach zu analysieren. Das am Apparat befestigte Rohr kann im Wasserbad erwärmt werden; alle Schliffe sind durch Federn gesichert. Der bei

[2] Fr. L. Hahn, Mikrochemie **17**, 222 (1935).

E eingeleitete Luftstrom nimmt weiterhin in kleinen Tröpfchen das Wasser mit, das aus dem Trichter T zufließt[3]; es verdampft im Anfang des Quarzrohres Q. Der mittlere Teil von U wird durch einen kräftigen Schnittbrenner und in einem übergestülpten Asbestkästchen auf gute Rotglut erhitzt. Der Kühler K, der Übersichtlichkeit halber geradlinig gezeichnet, in Wirklichkeit ein Schlangenkühler, hat ein so enges Innenrohr, daß die verdichteten

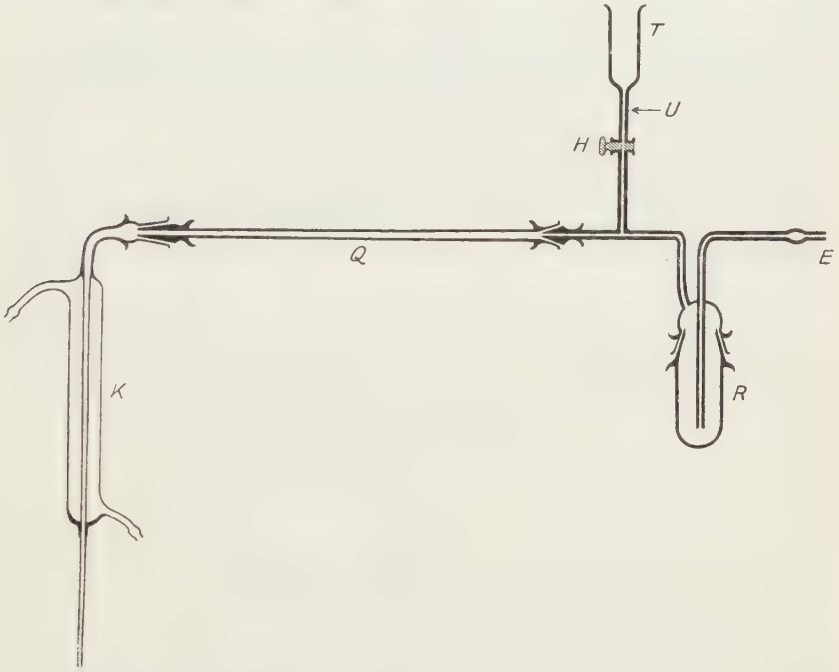


Abb. 1.

Wassertropfen den Querschnitt völlig ausfüllen; es bildet sich also eine Kette von wasser- und gasgefüllten Abschnitten, die den Kühler hinabläuft. Dadurch wird sicher vermieden, daß irgendwo Lösungstropfen hängen blieben. Das Kondensat wird in untergestellten Proberöhrchen aufgefangen.

[3] Vorteilhaft wird das Trichterrohr bei U durch ein Stück Kapillarschlauch mit Klemmschraube unterbrochen, so daß man damit den Wasserzutritt regeln kann, während der Schliffhahn nur zum völligen An- und Abstellen dient. Ebenso verfährt man mit dem Lufteintritt bei E.

Zu Beginn des Versuches setzt man ein leeres Rohr an R, erhitzt Q und regelt den Wasserzufluß ein; bei unsern Versuchen kondensierten sich etwa 0,5 ccm je Minute. Nun schließt man H, setzt bei R das gefüllte Rohr an und öffnet H wieder. Je nach der Art des Materials und der etwa vorhandenen Menge flüchtigen Stoffes leitet man entweder zunächst in der Kälte Luft durch und erhitzt R später allmählich oder man erhitzt es sogleich im Wasserbad, zuletzt jedenfalls einige Zeit im siedenden. Das Kondensat kann man anteilweise auf Bromid prüfen, wenn man den zeitlichen Verlauf untersuchen will, oder insgesamt, wenn man die Zeit der vollständigen Austreibung schon kennt. Handelt es sich um besonders

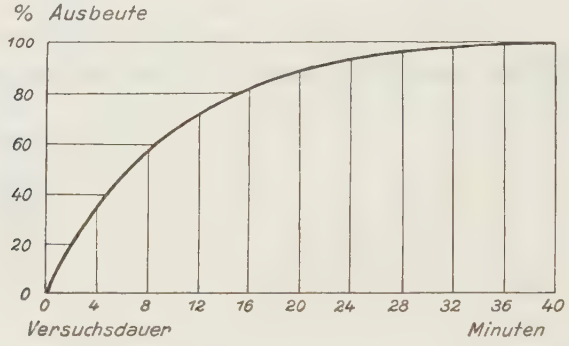


Abb. 2.
Bestimmung kleinster Mengen von Bromäthyl.
Vorhanden insgesamt 90 γ C_2H_5Br.
Kondensierte Wassermenge: Etwa 0,5 cm^3 je Min.

kleine Brom-Mengen, dann wird man zweckmäßig das Kondensat mit einem Tröpfchen Natronlauge versetzen, um es zunächst weitgehend zu konzentrieren.

Die ersten Teile des Kondensats rochen meist deutlich nach Acetaldehyd; erfreulicher Weise behinderten die organischen Nebenprodukte in keiner Weise die kolorimetrische Brom-Bestimmung; es war also nicht nötig, Q mit einem Kontakt zu füllen, um eine vollständige Verbrennung zu erreichen.

Um das Verfahren zu erproben, wurde R mit etwa 5 ccm Wasser und bekannten Mengen an Bromäthyl beschickt; dieses wurde in Form einer alkoholischen Lösung von etwa 100 γ cm^{-3} zugesetzt.

Abb. 2 gibt für einen der Eichversuche den zeitlichen Gang der im Kondensat wiedergefundenen Brom-Mengen an.

In der gleichen Weise wurden bekannte Halogenid-Mengen zu organischen Substraten gegeben und abgetrieben; bei 5—100 γ Bromid auf 0.5—1 g Blut oder Gehirn wurden regelmäßig 95—96% wiedergefunden, bei noch kleineren Halogenid-Mengen etwa 90%. Nach Versuchen, die die Herren M. Tiffeneau und Broun nach meiner Abreise von Paris durchgeführt haben, lassen sich Propyl- und Isopropylbromid genau so bestimmen. In der gleichen Weise wurden einige Mikrogramm Äthylbromid im Hirn von narkotisierten Mäusen mühelos nachgewiesen und bestimmt.

Es ist klar, daß bei völliger Erhaltung des Prinzips das Verfahren manchen Abwandlungen im einzelnen und verschiedenartigsten Anwendungen zugänglich ist; leider wird es mir in der nächsten Zeit kaum möglich sein, mich an ihrer Erprobung zu beteiligen.

Die Versuche wurden im *Laboratoire de Pharmacologie* der *Ecole de Médicine* der Universität Paris durchgeführt; Herrn Prof. M. Tiffeneau danke ich für die gewährte Gastfreundschaft, Frau Kamke für sorgfältige und gewandte Hilfe.

Zur Aufklärung des Mechanismus der Benzidin-Reaktion auf Chrom.

Von

Leonid Kuhlberg.

Chemisches Laboratorium der Klinisch-Experimentellen Abteilung des Ernährungs-Instituts zu Kiew.

(Eingelangt am 29. April 1936.)

Chromate verwandeln essigsaures Benzidin in das intensiv gefärbte Benzidinblau. N. A. Tananaeff [1] hat diese Eigenschaft einer Tüpfelreaktion auf Chrom [2] zugrunde gelegt, in dem er Chrom(3)salze zunächst mit Natriumperoxyd in Chromat überführte und hierauf Benzidin einwirken ließ. Die Erfassungsgrenze dieser Reaktion beträgt nach F. Feigl [2] = 0,25 γ Chrom. Bei Überprüfung der Reaktion mit reinen Chromaten fanden wir einen Wert von 0,35 γ Chrom als Erfassungsgrenze.

Mit Rücksicht darauf, daß bei der N. Tananaeff'schen Ausführung des Nachweises freies Wasserstoffsuperoxyd entsteht, durch Umsetzung zwischen Na_2O_2 und der essigsauren Benzidinlösung, vermuteten wir, daß gerade diese Anwesenheit von H_2O_2 die Ursache der Steigerung der Reaktionsempfindlichkeit sein könne. An und für sich reagieren H_2O_2 und Na_2O_2 mit Benzidin nicht, aber nach unseren Beobachtungen zeigt Benzidin in einer ganzen Reihe von Reaktionen in Anwesenheit von H_2O_2 eine erhöhte Reaktionsfähigkeit.

Zur Aufklärung der Frage, ob diese Eigenschaft des Benzidins bei Wechselwirkung mit Chromaten in der Tat in Erscheinung tritt, wurden folgende Versuche angestellt:

Zu 1 ccm einer Lösung, die eine bestimmte Menge Cr_2O_7'' enthielt, wurden 2 ccm einer Acetat-Pufferlösung von $p_H = 4$ und

[1] Ztschr. anorg. Chem. **140**, 327 (1924).

[2] F. Feigl, Tüpfelanalyse, 178.

0.2 ccm einer alkoholischen Benzidinlösung zugefügt; ferner wurden Versuche mit einer Mischung aus gleichen Volumina einer 1%igen alkoholischen Benzidinlösung und 30%igem Wasserstoffperoxyd durchgeführt. Schließlich wurden Parallelversuche mit einer 1%igen alkoholischen Lösung von O-Tolidin und mit einer Mischung desselben mit H_2O_2 angestellt.

Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle I zusammengestellt. (Mit dem Zeichen „+" ist in der Tabelle das Eintreten der Reaktion — deutliche Blaufärbung — und mit dem Zeichen „—" das Versagen der Reaktion bezeichnet.)

Tabelle I.

γ Cr_2O_7 in Lösung	γ Cr ···	Maximale Verdünnung	Benzidin	Benzidin + + H_2O_2	Tolidin	Tolidin + + H_2O_2
390	202,8	I:8200	+	+	+	+
78	40,6	I:41000	—	+	+	+
39	20,3	I:82000	—	+	+	+
19,5	10,2	I:164000	—	—	+	+
7,8	4,1	I:410000	—	—	—	+
3,9	2,2	I:820000	—	—	—	+
1,25	0,65	I 2560000	—	—	—	+
0,98	0,50	I 3500000	—	—	—	—

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß bei Verwendung einer Mischung von Benzidin mit Wasserstoffperoxyd statt reinen Benzidins, die Empfindlichkeit der Reaktion bedeutend steigt. Die Erhöhung der Empfindlichkeit ist noch merkbarer bei der Verwendung einer Mischung von — O-Tolidin mit H_2O_2 als Reagens.

In Tabelle II sind die Ergebnisse von Tüpfelreaktionen eingetragen. Hiezu wurden auf Filtrierpapier nacheinander je ein Tropfen der Probelösung, der Puffermischung und der Reagenslösung aufgetragen: bei kleinen Chromatmengen wurde der Fleck etwas erwärmt.

Das Tropfenvolumen betrug 0,0017 ccm.

Die beobachtete Verstärkung der Chromat-Benzidinreaktion durch Wasserstoffsuperoxyd könnte darauf beruhen, daß das bei Wechselwirkung von Bichromat mit Wasserstoffperoxyd entspre-

Tabelle II.

γ Cr_2O_7	γ $Cr^{\cdots}$	Maximale Verdünnung	Benzidin	Benzidin + + H_2O_2	Tolidin	Tolidin + + H_2O_2
0,66	0,350	1:2720	+	+	+	+
0,33	0,175	1:5440	—	+	+	+
0,22	0,120	1:8000	—	+	+	+
0,16	0,083	1:10500	—	—	+	+
0,13	0,068	1:13000	—	—	+	+
0,11	0,057	1:15500	—	—	—	+
0,066	0,035	1:27000	—	—	—	+
0,0066	0,0035	1:270000	—	—	—	+
0,0050	0,0026	1:340000	—	—	—	—

chende Perchromat unter Bildung von freiem Sauerstoff zerfällt und letzterer im statu nascendi das Benzidin, bzw. Tolidin oxydiert.

Eine andere Erklärung würde darin bestehen, daß das gebildete Perchromat ein größeres Reduktions-Oxydations-Potential besitzt als das Bichromat.

Nach unserem Befinden empfiehlt es sich daher, zum Nachweis von CrO_4'', Cr_2O_7'' und $Cr^{\cdots}$ nach der Methode von N. A. Tananaeff ein Reagens zu verwenden, das aus einer Mischung gleicher Volumina einer 1%igen alkoholischen Benzidinlösung mit 20 bis 30%ig. H_2O_2 besteht (mischen ex tempore). Dabei steigt die Empfindlichkeit der Reaktion ums Doppelte.

Noch besser ist es, als Reagens eine analog bereitete — O-Tolidinlösung zu gebrauchen, wodurch die Empfindlichkeit der bisher verwendeten Benzidinreaktion auf das 70fache gesteigert wird.

Beiträge zur Mikrosilikatanalyse.

II. Bestimmung von Eisen, Aluminium, Magnesium, Calcium, Titan und Mangan (vorläufige Mitteilung).

Von

Karl Schoklitsch,

Graz.

Aus dem Mineralogisch-petrographischen und Medizinisch-chemischen Institut der Universität Graz.

(Eingelangt am 23. Mai 1936.)

I.

In der Mikrosilikatanalyse ist die Trennung und Bestimmung von Eisen, Aluminium, Magnesium, Calcium, Titan und Mangan, die neben Kieselsäure und den Alkalien meist die wichtigsten Elemente der Silikate darstellen, eine der Hauptaufgaben. Auf diesem Gebiet haben vor allem A. A. Benedetti-Pichler [1, 2, 3, 4,] mit Thurnwald und Schneider und F. Hecht mit W. Reich-Rohrwig und Kroupa [5, 6, 7] grundlegend und erfolgreich gearbeitet, was durch die Einführung des o-Oxychinolin „Oxin" nach Berg [8] und Hahn-Vieweg [9] in die Mikrochemie durch Benedetti-Pichler [1] sehr erleichtert wurde.

Von mir wurde besonders darauf hingearbeitet, mit möglichst einfachen Methoden die Bestimmung von Eisen, Aluminium,

[1] A. A. Benedetti-Pichler, Mikrochemie, Pregl-Festschrift, 1929, S. 6.

[2] A. A. Benedetti-Pichler and F. Schneider, Mikrochemie, Emich-Festschrift, 1930, S. 1.

[3] H. Thurnwald and A. A. Benedetti-Pichler, Mikrochemie **9**, 324 (1931).

[4] H. Thurnwald and A. A. Benedetti-Pichler, Mikrochemie **11**, 200 (1932).

[5] F. Hecht, Mikrochemie **12**, 193 (1933).

[6] F. Hecht und W. Reich-Rohrwig, Mikrochemie **12**, 281 (1933).

[7] R. Berg, Ztschr. analyt. Chem. **70**, 341 (1927).

[8] R. Berg, Ztschr. analyt. Chem. **76**, 197 (1929).

[9] Fr. L. Hahn und N. Vieweg, Ztschr. analyt. Chem. **71**, 122 (1927).

Magnesium, Calcium, Mangan und Titan auszuführen, um auch Nichtmikrochemiker zur Mikrosilikatanalyse anzuleiten und dieses aussichtsreiche Arbeitsgebiet leichter als bisher den Mineralogen und Petrographen zugänglich zu machen. Zum Auffangen der Niederschläge wurde durchwegs das Filterröhrchen nach F. PREGL [10] verwendet, dessen Handhabung bei sehr guten Resultaten einfach und vorteilhaft ist.

II.

Als Vorversuche wurde an gestellten Eisen- und Aluminiumlösungen die Fällung und Trennung der beiden Oxychinolate in Gegenwart von Malonsäure [8, 11] auf ihre Verwendbarkeit für mikrochemische Zwecke untersucht. Eisen- und Aluminiumoxinbestimmungen aus reinen Lösungen, ohne Trennung, verliefen befriedigend, sowohl gravimetrisch, als auch maßanalytisch (Bromid-Bromattitration des Oxinkomplexes nach BERG). Nachstehend einige Resultate der Fe-Al-Trennungen mit Malonsäure:

mg Al			mg Fe			ccm n/10 Malons.	ccm Eisessig	
verwend.	gefund.	Fehler	verwend.	gefund.	Fehler			
2,063	2,059	− 0,004	2,595	2,599	+ 0,004	10	1	
2,063	2,067	+ 0,004	1,298	1,300	+ 0,002	5	1	A
4,126	4,129	+ 0,003	0,650	0,653	+ 0,003	10	1	
4,126	4,123	− 0,003	1,300	1,298	− 0,002	10	1	
0,688	0,693	+ 0,005	3,250	3,248	− 0,008	5	1	
0,688	0,693	+ 0,005	3,250	3,253	+ 0,003	5	1	
1,032	1,035	+ 0,003	0,650	0,653	+ 0,003	5	1	
1,032	1,027	− 0,005	0,650	0,656	+ 0,006	5	1	
2,065	2,068	+ 0,003	1,300	1,300	0,000	10	1	B
2,065	2,059	− 0,006	1,300	1,298	− 0,002	10	1	
4,126	4,118	− 0,008	1,300	1,306	+ 0,006	15	1	
5,159	5,153	− 0,006	1,300	1,305	+ 0,005	15	2	

A) Gravimetrisch
B) Maßanalytisch

[10] F. PREGL, Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., Berlin 1930.

[11] R. BERG, Das O-Oxychinolin „Oxin" (Die chemische Analyse, B. 34, 1935, S. 70).

Diese Zahlen zeigen, daß bei Einhaltung gewisser Arbeitsvorschriften (Fällung unter 60—70°, viel Malonsäure, Niederschlag gut absitzen lassen und mit heißem Wasser auswaschen) die Trennung der Fe- und Al-Oxychinolate mit Malonsäure in essigsaurer und ammonazetathältiger Lösung auch mikrochemisch sehr gute Resultate ergibt [12]. Daß eine derart hohe Malonsäurekonzentration nötig ist, um die Trennung zu gewährleisten, läßt sie für die mikrochemische Praxis jedoch weniger gut verwendbar erscheinen. — Nach diesen Vorversuchen wurde im Silikatanalysengang die Malonsäuretrennung wohl vereinzelt verwendet, meist aber die mit Kupferron [13, 14, 15], die ebenfalls mikrochemisch sehr gut brauchbar ist.

III.

Der im Folgenden beschriebene Analysengang wurde an einer geschlämmten Roterde und an einem Mineral (Omphazit) erprobt; von beiden lagen sehr gute und genaue, im Mineral.-petrographischen Institute ausgeführte Makroanalysen vor. Die Kieselsäure wurde in eigenen Aufschlüssen nach [16] bestimmt.

Arbeitsgang: In einem kleinen Platintiegel (1 cm Durchmesser und 0,5 cm Höhe) werden 10—15 mg der in der Achatschale feinst gepulverten Substanz mit 1—2 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) und 5—10 Tropfen Flußsäure (reinst, p. a.) aufgeschlossen, abgeraucht, bei beginnendem Entweichen der Schwefelsäure-Dämpfe nochmals 5 Tropfen Flußsäure zugegeben und über feinem Drahtnetz und Mikrobrenner auf einem kleinen Platindrahtdreieck vorsichtig bis zur Trockene abgeraucht. Das Tiegelchen mit dem siliciumdioxydfreien Rückstand wird (direkt oder nach Aufschluß mit Natriumkarbonat) in ein Mikrokjeldahlkölbchen (von 3 cm

[12] Nach Beendigung dieser im Juni bis Juli 1935 ausgeführten Versuche erschien das Buch von R. Berg: Das O-Oxychinolin „Oxin" (lit. 10), das auf S. 73 Erfahrungen über die mikrochemische Trennung der Fe-Al-Komplexe enthält. Bei Gegenwart von 0,7 mg Fe und 0,3 mg Al werden 200 mg Malonsäure und 200 mg Weinsäure zur Trennung in der Kälte benötigt! Herrn Prof. Dr. Berg bin ich für eine briefliche Mitteilung, die Oxinfällung betreffend, zu Dank verpflichtet.

[13] R. Fresenius, Ztschr. analyt. Chem. **50**, 35 (1911).

[14] R. Reissner, Zentralbl. f. Min. (A), **1935**, 170.

[15] H. Weber, Ztschr. analyt. Chem. **50**, 50 (1911).

[16] K. Schoklitsch, Mikrochemie **18**, 144 (1935).

Durchmesser und auf 5 cm gekürztem Hals) gebracht und der Inhalt mit 2 ccm verdünnter Salzsäure (1 : 1) am Wasserbad gelöst. Danach wird der Tiegel, wenn nötig auch das Deckelchen, mit einem Platinhäkchen herausgeholt und abgespült.

Die Lösung ist für die Analyse bereit und wird im Kölbchen (K_1) am Wasserbad bei gleichmäßigem Durchsaugen von Luft (doppelt durchbohrter Stopfen mit Absaug- und ausgezogenem Ansaugröhrchen) eingedampft. Nach Zugabe und Abrauchen einiger Tropfen Perhydrol (Oxydation des zweiwertigen Eisen) wird mit 3—5 ccm heißem Wasser und 1 Tropfen Salzsäure aufgenommen und die klare Lösung mit 10 Tropfen Eisessig und 2—3 ccm essigsaurem Oxin versetzt. Nun wird bei Zimmertemperatur oder gelindem Erwärmen mit 2 n-Ammonazetat langsam gefällt und am siedenden Wasserbad erhitzt. Der gut zusammengeballte Niederschlag kann nach 20—30 Min. aus dem Kölbchen in das Filterröhrchen gehebert werden und muß mit heißem Wasser gut nachgewaschen werden. Feine Reste des Niederschlags können unbeschadet im Kölbchen bleiben. Das Filtrat (F_1) wird in einem Mikrokjeldahl-Kölbchen (K_2) nach A. Soltys [17] aufgefangen und dient zur Bestimmung von Ca, Mg, Mn.

Der Niederschlag (N_1) wird im Filterröhrchen mit einigen Kubikzentimter heißer Alkohol-Salzsäure (1 : 1) gelöst und wieder in das Kölbchen K_1 gesaugt und gut mit heißem salzsauren Wasser nachgewaschen. Die Lösung wird, wie oben, am Wasserbad eingedampft, mehrmals (zur Zerstörung des Oxins) über kleiner offener Flamme mit je 0,3 ccm Salpetersäure und fünf Tropfen Wasserstoffsuperoxyd abgeraucht (Kölbchen schütteln!) und mit 0,5 ccm Salzsäure und 5 ccm Wasser aufgenommen. In der salzsauren, kalten Lösung wird mit 1%igem wässerigen Kupferron Gesamteisen und Titan als roter, flockiger, später feinkristalliner Niederschlag (N_2) gefällt und damit quantitativ von Aluminium getrennt. Nach 45 Minuten Absitzen, wird durch ein Filterröhrchen gesaugt, mit einigen Kubikzentimetern kaltem Wasser nachgewaschen und das Filtrat F_2 in einem Mikrokjeldahlkölbchen (K_3) aufgefangen. Der Niederschlag N_2 wird mit einigen Kubikzentimetern heißer Alkohol-

[17] Mikrochemie **19**, 304 (1936).

Salzsäure ins Kölbchen K_1 zurückgelöst, in diesem wie oben zuerst am Wasserbad, dann über kleiner offener Flamme abgedampft und durch mehrmaliges Abrauchen mit Salpetersäure und Perhydrol das Kupferron zerstört; bei Verwendung von Schwefelsäure bestünde die Gefahr, daß sich unlösliche Metatitansäure abscheidet. Aus der mit einem Tropfen Salzsäure und 0,5 ccm Eisessig angesäuerten Lösungen werden mit Oxin und Ammonazetat Eisen und Titan in der Kälte als Oxychinolate gefällt, am Wasserbad gut absitzen gelassen, im Filterröhrchen gesammelt, und bei 115—120° getrocknet und gewogen (Fe- und Ti-Oxinkomplex [18]). Der gewogene Niederschlag wird in ein Kjeldahlkölbchen mit einigen Kubikzentimetern heißer Alkohol-Salzsäure gelöst, über offener Flamme vorsichtig verdampft und das Oxin mit Salpetersäure und Perhydrol zerstört. Der trockene Niederschlag wird mit sehr verdünnter kalter Schwefelsäure aufgenommen, in der farblosen Lösung das Titan mit Wasserstoffsuperoxyd zu Pertitansäure oxydiert und kolorimetrisch bestimmt. Der Wert von TiO_2 wird als Ti-Oxin vom Gewicht des gemischten Oxinkomplexes abgezogen und daraus das Eisen berechnet. Für die beiden verwendeten Testsubstanzen gab die Methode befriedigende Resultate, doch sind die Versuche zur Titanbestimmung noch nicht abgeschlossen.

Im Filtrat F_2 (Al) wird durch Abdampfen und Abrauchen über offener Flamme mit Salpetersäure und Perhydrol das Kupferron zerstört und die Salze im Kölbchen mit einem Tropfen Salzsäure, 10 Tropfen Eisessig und mehreren Kubikzentimetern Wasser im Wasserbad gelöst. Nach Zugabe von 2—4 ccm essigsaurem Oxin wird heiß mit 2 n-Ammonazetat gefällt und der Niederschlag nach 30 Minuten Absitzen durchs Filterröhrchen filtriert, bei 130° ge-

[18] Bemerkung zur Filtration von Oxinniederschlägen: Die sehr feinkörnigen Oxinniederschläge (besonders reines Eisenoxin) sind mit dem Filterröhrchen zuweilen schwer filtrierbar (lit. 1, S. 13), da sie bei starkem Durchsaugen, besonders wenn keine Flüssigkeit übersteht, das Filter fast luftdicht abschließen und das Nachsaugen von Lösung verhindern. Läßt man aber den Niederschlag genügend absitzen und saugt man nicht zu stark (im Vakuumschlauch zur Pumpe ein T-förmiges Glasrohr einsetzen, dessen freie Öffnung mit Filterpapier gedeckt wird), dann können die Niederschläge in wenigen Minuten sehr gut filtriert werden.

trocknet und gewogen; oder aber maßanalytisch mit Bromid-Bromattitration die Oxinmenge bestimmt (Al).

Das Filtrat F_1 (Ca, Mg, Mn) wird im Kölbchen K_1 eingedampft, das Oxin mit Perhydrol und Salpetersäure zerstört, mit 10 Tropfen Eisessig und 3—4 ccm Wasser aufgenommen und das Calcium als Oxalat gefällt, filtriert und gewogen [19] (S. 319). Das Filtrat (F_4) wird mit einer Messerspitze Ammonchlorid versetzt, ammoniakalisch gemacht und mit 1%iger alkoholischer Oxinlösung das Magnesium (+ Mn) gefällt (nach [19]), im Filterröhrchen aufgefangen, bei 105° getrocknet und gewogen. Nach Berg [11] (S. 37) ist diese Methode bei Anwesenheit von viel Calcium neben wenig Magnesium ungenau, doch konnten bei den bisherigen Analysen gute Resultate erzielt werden.

Das Mangan fällt bei diesem Analysengang zum größten Teil bei Magnesium mit, kann aber auch in geringer Menge vom Calcium mitgerissen worden sein. Von den geringen Mangangehalten meiner Testsubstanzen wurde alles beim Magnesium gefunden. Die Bestimmung des Mangans erfolgt kolorimetrisch nach Zerstörung des Magnesiumoxins im Kölbchen und Oxydation der salpetersauren Lösung mit Ammonpersulfat in Gegenwart von Silbernitrat. In gleicher Weise wurde auch Calciumoxalat, aber erfolglos auf Mangan geprüft. Die Summe beider Manganwerte gibt das Gesamtmangan, das auch, wie bei der Makroanalyse, in einem eigenen Flußsäure-Salpetersäure-Aufschluß kolorimetrisch bestimmt werden kann. Für kolorimetrische Bestimmungen geringer Mangangehalte, wie sie bei Silikaten meist vorhanden sind, eignet sich vor allem eine von I. M. Korenman [20] angegebene Methode sehr gut. Für größere Mengen scheint die von Reissner [14] angewandte Trennung des Calciums und Magnesiums von Mangan mit Ammonsulfid sehr brauchbar zu sein, doch sollen die diesbezüglichen Versuche noch fortgesetzt werden.

Nachstehend die Resultate der ausgeführten Analysen:

---

[19] R. Strebinger und W. Reif, Mikrochemie, Pregl-Festschrift, 1929, S. 319.
[20] Mikrochemie **15**, 289 (1934).

	Roterde			Omphazit		
	Makro	Mikro		Makro	Mikro	
SiO_2	52,96	52,73[1])	52,82[1])	52,58	52,56[1])	52,60[1])
TiO_2	1 51	1.65	1,60	1,34	1,42	1,30
Al_2O_3	23,56	23,16	23,45	10,26	10,03	10,15
Fe_2O_3	12,60	12,35	12,65	FeO 6,76	6,80	6,86
MnO	0,02	sp.	0,01	—	—	—
MgO	2,82	2,97	2,89	9,13	8,94	9,09
CaO	0,01	sp.	sp.	15,32	15,62	15,39
Einwaage: 1000 in mg		16,014	11,955		13,649	13,512

[1]) In eigener Einwaage bestimmt.

Ununterbrochene Arbeitszeit pro Analyse durchschnittlich 9 — 12 Stunden

Diese Analysenresultate zeigen, daß das angewendete Arbeitsverfahren, welches für größere Mangan- und Titanmengen noch weiter ausgearbeitet werden muß, bei großer Einfachheit gut brauchbar ist und daß es bei einiger Übung auch möglich wird, die Fehlergrenze, trotz der geringen Substanzmenge, auf die der Makroanalyse herabzudrücken. Mit Einwaagen unter 10 mg dürfte man wohl nur bei Substanzen, die keinen zu bestimmenden Gemengteil in zu geringer Menge enthalten, noch genaue Werte erzielen können.

Die Arbeiten auf dem Gebiete der Mikrosilikatanalyse werden fortgesetzt.

Berichtigung.

In der Arbeit von A. Martini und B. Berisso (Mikrochemie **19**, 181 [1936]) ist zu lesen:

Seite 181, Zeile 14 und 13 von unten: Magnesiumchlorid (statt: Natriumphosphat);

Seite 181, Zeile 18 von oben: Magnesiumchloridlösung (statt: Natriumphosphatlösung).

Sammelreferat.

Die Mikrowaage.

Von

G. Gorbach.

Aus dem Biochemischen Institut der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben in Graz.

(Eingelangt am 14. Februar 1936.)

A. *Einleitung.*

Mit der Geschichte der Mikrochemie eng verbunden ist der Bau von Waagen hoher Empfindlichkeit. Anfänglich wurden solche Waagen meist für einen bestimmten Zweck gebaut. Wohl die erste Mikrowaage überhaupt stammt von E. Warburg und T. Ihmori [1], die damit die Wasserhaut auf Glasoberflächen bestimmten. Später berichtete K. Angström [2] über eine Mikrowaage mit elektromagnetischer Kompensation. Zur Bestimmung der Flüchtigkeit von Stoffen bediente sich E. Salvioni [3] einer Glasfederwaage. Wesentlich größere Anwendung fand die Nernst-Waage [4]. Den Anlaß zu deren Bau gaben Molekulargewichtsbestimmungen nach dem Viktor-Meyer'schen Luftverdrängungsverfahren [5]. Schon damals aber wurde von W. Nernst und seinen Schülern gezeigt, daß sich diese Waage zur Kohlensäure- und Wasserbestimmung vorzüglich eignet.

[1] Ann. d. Phys. u. Chem. Neue Folge **27**, 481 (1886), u. **31** (1887).

[2] Svensk Vetensk. Selsk. Forhandling **9**, 643 (1895).

[3] Misura di masse comprese fra g 10^{-1} e g 10^{-6}, Messina 1901; vgl. W. Lenz, Apoth.-Zeitg. 1912, Nr. 21/23.

[4] Nach k. Ges. Wiss. Göttingen 1902; Ztschr. Elektrochem. **9**, 622 (1903).

[5] W. Nernst u. E. A. Riesenfeld, B. **39**, 381 (1906); A. v. Wartenberg, B. **42**, 1126 (1909); O. Brill, B. **38**, 140 (1905); derselbe, Ztschr. anorg. Chem. **45**, 275; **47**, 464 (1905).

Später haben sich F. EMICH und J. DONAU [6] für mikrochemische Zwecke einer modifizierten NERNST-Waage bedient. Entsprechend ihrer geringen Belastbarkeit wurden Methoden ausgearbeitet, welche quantitative Analysen bereits mit Hilfe von Niederschlägen gestatteten. Auch wurden damals schon Bestimmungen von Halogen, Schwefel und Stickstoff in organischen Substanzen ausgeführt [7]. Es war im Jahre 1910, als F. EMICH [8] anläßlich eines Vortrages auf die Verwendbarkeit der sogenannten „Probierwaagen für Edelmetalle" hinwies, einen kurzarmigen Waagentypus, der bei einer Belastbarkeit von 20 g noch 0,01 mg mit Sicherheit wägen ließ und zumindest für das Zentigrammverfahren geeignet sein mußte. F. PREGL [9], der eine solche Waage im Institute EMICHS sah, erkannte den Vorteil der verhältnismäßig hohen Belastbarkeit, die ihm überhaupt erst den Ausbau seiner Mikroelementaranalyse ermöglichte. Er setzte sich mit der Firma KUHLMANN in Hamburg in Verbindung und diese lieferte ihm ein Instrument, an dem ohne die Type zu ändern, einige kleine Verbesserungen (Reiterlupe, Änderung der Schwerpunktsschraube und die Haken für die Absorptionsapparate) angebracht worden waren und das bei Einhaltung bestimmter Vorsichtsmaßregeln auch noch Gewichtsdifferenzen von einem oder wenigen Tausendsteln eines Milligramms festzustellen erlaubte, daher im Verein mit der Vollkommenheit der Methode geeignet war, mit wenigen Milligrammen an Ausgangsmaterial einwandfreie Analysen durchzuführen [10]. Mit der zunehmenden Bedeutung dieser Methoden

---

[6] Monatsh. Chem. **30**, 745 (1909); J. DONAU, Monatsh. Chem. **32**, 31, 1115 (1911).

[7] F. PILCH, Monatsh. Chem. **21** (1911); J. DONAU, Monatsh. Chem. **33**, 169 (1912).

[8] B. **43**, 10 (1910).

[9] ABDERH.Handb. biochem. Arbeitsmeth. **5**, 1307. Wien u. Berlin 1912.

[10] In der dritten Auflage seiner Quantitativen organischen Mikroanalyse hat F. PREGL selbst eine eingehende Darstellung der Geschichte der mikrochemischen Waage gegeben, die, wenn auch gekürzt, in die vierte Auflage (Berlin 1935) übergegangen ist. PREGL wendet sich dabei gegen die von E. EMICH in seinem Lehrbuch der Mikrochemie (zweite Auflage, München 1926) vertretene Auffassung, daß die KUHLMANN'sche Probierwaage 19 b, welche EMICH bereits seit dem Jahre 1906 besaß, dieselbe Leistungsfähigkeit aufweise als die später verbesserte mikrochemische Waage. Denn erst durch die unter PREGLs Einfluß von KUHLMANN ausgeführte Verfeinerung des Schneidenschlif-

führte sich die KUHLMANN'sche Waage rasch ein und wird heute vielfach zur Ausführung quantitativer Mikroanalysen verwendet.

B. *Definition der Mikrowaage.*

Bei der Abgrenzung eigener Waagen für mikrochemische Zwecke sind praktische Gesichtspunkte maßgebend. Als Grundlage nimmt man den zur Analyse notwendigen Materialaufwand und nennt im engeren Sinne „Mikrowaagen" solche, die mit einigen Milligrammen Substanz einwandfreie Analysen gestatten, während Waagen, welche einen Materialaufwand von Zentigrammen erfordern, „Halb- oder Semimikrowaagen" genannt werden. Im weiteren Sinne kann man also dann von Mikrowaagen sprechen, wenn der für Analysen notwendige Materialaufwand um eine oder mehrere Zehnerpotenzen geringer ist als bei der gewöhnlichen Analysenwaage. Den Chemiker interessiert an der Waage weniger die „Empfindlichkeit", die, mit den schwer zu vermeidenden Fehlerquellen behaftet, keine jederzeit reproduzierbare Konstante darstellt, als vielmehr die „absolute Genauigkeit" der Waage, worunter man das kleinste Übergewicht versteht, das noch mit Sicherheit festgestellt werden kann. Neben dieser spielt für die praktische Verwendung die Belastbarkeit eine Rolle. Das Verhältnis von absoluter Genauigkeit und Belastbarkeit nennt man „relative Genauigkeit". Die Mikrowaage wird dann allen praktischen Anforderungen genügen können, wenn die relative Genauigkeit jener der Analysenwaage möglichst gleichkommt. Dies trifft jedoch zurzeit nur für die Mikrowaagen vom Probierwaagentypus zu, die bei einer gegenüber der Analysenwaage um $^1/_{10}$ verringerten Be-

---

fes sei die Bestimmung der 0,001 mg möglich geworden. Hiezu bemerkt F. EMICH in der zweiten Auflage seines Mikrochemischen Praktikums (München 1931), daß nach einem Brief, den er im Herbst 1929 von PREGL erhielt, ein Mißverständnis vorliegen könnte. Nach Ansicht des Verfassers ist diese Meinungsverschiedenheit wohl auf die erste Darstellung F. PREGLS im ABDERHALDEN'schen Handbuch, Bd. V, S. 1308 (Berlin und Wien 1912), zurückzuführen, wobei PREGL vom Modell 19 b wörtlich schreibt: „Durch Schätzung von Bruchteilen bei Beobachtung einer Reihe von Umkehrpunkten wird es mit diesem Instrument sogar möglich, Wägungen mit einer Genauigkeit von $\pm\,^1/_{1000}$ mg auszuführen", ohne die doch sicher wichtige Verfeinerung des Schneidenschliffes zu erwähnen.

lastbarkeit (20 g) eine etwa um zwei Zehnerpotenzen höhere Genauigkeit (0,001 mg = 1 γ = 1 μg) zeigen. Wenn die Analysenwaage mit einem Materialaufwand von 0,1 mg noch einwandfrei Analysen gestattet, muß es mit diesen Mikrowaagen möglich sein, das selbe mit Einwaagen von Milligrammen zu erreichen. Die von F. Pregl geschaffenen Mikromethoden weisen auch eine dieser Genauigkeit entsprechende Zuverlässigkeit auf. Die Grenze des Möglichen ist damit noch nicht erreicht. Bei Waagen mit einer Genauigkeit von ca. $^1/_{10}$ oder $^1/_{100}$ γ könnte der Materialverbrauch noch weiter herabgesetzt werden, wenn nicht die Bearbeitung entsprechend zuverlässiger Mikromethoden mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden wäre. Für einfache Bestimmungen, wie Rückstands- oder elektrolytische Bestimmungen u. dgl. mehr sind solche Waagen bereits mehrfach mit Erfolg verwendet worden.

C. *Zur Theorie der Waage.*

Die überwiegende Mehrzahl der bekannten Mikrowaagen und der feinen Waagen überhaupt beruht auf dem Bauprinzip der gleicharmigen Hebelwaage. Die fast ausschließliche Verwendung dieses Prinzips ist wohl hauptsächlich dadurch begründet, daß elastische Veränderungen durch die Belastung und Längenänderungen der Balkenarme durch Temperatureinflüsse, streng symmetrischer Bau der Waage und gleichmäßige Bestrahlung vorausgesetzt, sich kompensieren und ohne Einfluß auf das Gleichgewicht bleiben. Die theoretischen Grundlagen für die Massenbestimmung sind deshalb an diesem Waagentypus entwickelt worden. Da es in diesem Rahmen zu weit führen würde, auf die umfangreiche Literatur einzugehen, sei hier auf die ausgezeichnete Monographie von W. Felgenträger [11] verwiesen, die 1932 in neuer Auflage erschienen ist. Dem praktischen Zweck dieses Referates entsprechend, sollen jedoch die aus der Theorie sich ergebenden Forderungen kurz skizziert werden, wobei sich der Verfasser im wesentlichen den Ausführungen W. Felgenträger's anschließt.

[11] Feine Waagen, Wägungen und Gewichte. Berlin 1932.

1. Die Konstanz der Waage.

Zur Massenbestimmung sind drei Wägeverfahren gebräulich: die Proportionalwägung, die Substitutionsmethode (Borda'sche Wägung) und die Vertauschungsmethode (Gauss'sche Wägung). Für die chemische Analyse verwendet man ausschließlich das erste Verfahren, das den Vorzug der größten Einfachheit hat, während die beiden anderen Methoden für absolute Massenbestimmung bei physikalischen Messungen angewendet werden. Bei der Proportionalwägung wird bekanntlich bei unbelasteter Waage die Nullage bestimmt und dann die Wage links mit der zu bestimmenden Last, rechts mit bekannten Gewichten belastet. Die erste Teilwägung bei unbelasteter Waage kann man für eine große Anzahl von Wägungen zur Grundlage nehmen. Dabei ist jedoch die Konstanz der Nullage für eine Reihe von Wägungen und Belastungen Voraussetzung, die aber nur näherungsweise erfüllt werden kann und von der Konstanz des Hebelverhältnisses abhängig ist. Letztere wird durch eine Reihe von Faktoren gefährdet, die einerseits in der Unvollkommenheit des Instrumentes und andererseits in äußeren Einflüssen zu suchen sind. Zur ersten Fehlergruppe gehören alle unter dem Einfluß der Last entstehenden Änderungen des Waagebalkens, deren Größe von dessen Form abhängig ist und die besonders in theoretisch schwer erfaßbaren Durchbiegungen bestehen. Bei dem kurzarmigen und stark überdimensionierten Balken der Kuhlmann-Waage ist dieser Fehler klein. Wesentlich schwerer sind die Fehler, welche durch die „Unbestimmtheit der Achsen" auftreten. Die die Achsen der Waage bildenden Schneiden können unter dem Druck der Belastung und durch die beim Arretieren und Auslösen hervorgerufenen Erschütterungen kleine Lagenveränderungen erfahren, die gleichbedeutend mit einer Verschiebung der Mittelachse sind und eine Verlängerung des einen, bzw. Verkürzung des anderen Hebelarmes zur Folge haben. Diese Fehler sind bei langen und leichten Balken klein, bei den kurzarmigen Waagen vom Kuhlmann-Typus aber bereits stark ins Gewicht fallend. Will man mit einer relativen Genauigkeit von 10^{-6} wägen, so darf diese Verschiebung bei einer Balkenlänge von 20 cm nicht größer sein als 0,2 μ (bei Vernachlässigung des Gewichtes von Balken und Schalen). Aus den gleichen Gründen muß

auf die Parallelstellung der Achsen größtes Augenmerk gelegt werden, da kleine Verschiebungen der Last entlang der Endachsen ebenfalls die Inkonstanz des Hebelverhältnisses verursachen. Es ist daher das Vorliegen einer präzis gearbeiteten Arretierungsvorrichtung von größter Wichtigkeit.

Die zweite Fehlergruppe, welche Änderungen der Nullage hervorruft, wird durch die Temperaturschwankungen verursacht. Temperaturunterschiede sind praktisch nicht zu vermeiden, da man ja immer nur unter Zuhilfenahme einer Lichtquelle wägen kann. Außerdem bewirkt der Wägende selbst Temperaturänderungen. Bei vollkommen symmetrischem Bau des Balkens und vollkommen gleichmäßiger Erwärmung beider Balkenarme muß sich dieser Fehler, da sich beide Balkenarme um den gleichen Betrag ändern, kompensieren. Weitaus gefährlicher ist die einseitige Erwärmung, die durch die Hand beim Auflegen der Gewichte, bzw. Verschieben des Reiters oder durch seitlich angebrachte Heizkörper verursacht wird. Der lineare Ausdehnungskoeffizient der gebräuchlichen Metalle und Metallegierungen liegt zwischen $17 \cdot 10^{-6}$ und $25 \cdot 10^{-6}$. Will man eine Genauigkeit von 10^{-6} erreichen so muß bei einer Balkenlänge von 20 cm der Temperaturunterschied beider Balkenarme (abgesehen von der gleichzeitig bewirkten Verschiebung des Balkenschwerpunktes) kleiner als $^1/_{17}$ bis $^1/_{25}{}^0$ C sein. Bei dem nur 7 cm langen Balken der KUHLMANN-Waage wirken sich Temperaturunterschiede noch weit stärker aus. So beobachteten F. M. JAEGER und D. W. DYKSTRA [12] bei einer Belastung von 10 g eine scheinbare Gewichtszunahme von 1 γ, wenn die Verlängerung des Balkenarmes nur $^1/_{100}$ der Wellenlänge des violetten Lichtes betrug. Eine Möglichkeit, die Temperaturempfindlichkeit der Waage herabzusetzen, besteht in der Verwendung eines Balkenmaterials mit geringem Ausdehnungskoeffizienten. In dieser Beziehung würde sich Stahl, mit einem linearen Ausdehnungskoeffizienten von $10 \cdot 10^{-6}$ bis 10^{-7} besser eignen als Messing, wenn nicht seine Beeinflußbarkeit durch magnetische Kraftfelder störend wäre. Für kleinere Waagen ist er unbrauchbar. Günstige Ergebnisse berichtete J. J. MANLEY [13] von einer

[12] Ztschr. anorg. Chem. **143**, 284 (1925).

[13] Proceed. Physic. Soc. London **38**, 473 (1926).

Analysenwaage, deren Balken aus Invarstahl (36% Nickelzusatz) bestand. Die Temperaturempfindlichkeit war gering und auch die Beeinflußbarkeit durch den Erdmagnetismus nicht störend. Für sehr empfindliche Instrumente eignet sich Quarzglas mit einem linearen Ausdehnungskoeffizienten von nur $0{,}4 \cdot 10^{-6}$ als Balkenmaterial. Leider ist die Belastbarkeit solcher Waagen beschränkt.

Es wurde vielfach versucht, durch metallische Abschirmung der Waage oder des Balkens allein eine bessere Temperaturkonstanz zu erreichen. F. M. Jaeger und D. W. Dykstra [12] umgeben zu diesem Zweck die Kuhlmann-Waage mit einem Kasten aus Rotkupfer. H. Landold [14] stellte bei seinen äußerst feinen Wägungen eine dicke Kupferplatte im Innern des Gehäuses an der Rückwand auf und konnte damit gute Temperaturkonstanz erzielen. Um die Waage vor Temperaturschwankungen der Mauer zu schützen, empfiehlt W. Felgenträger die Aufstellung eines entsprechend großen und dicken Aluminiumschutzbleches an der Wand hinter dem Instrument. In neuerer Zeit stellen manche Firmen (Bunge, Hamburg; August Sauter, Ebingen) die Grundplatte und auch die Seitenwände des Gehäuses aus Metall (wegen der besseren Wärmeleitfähigkeit aus Hartaluminium) her, nur die Vorderwand und die Decke sind aus Glas. Auch die Verwendung wärmestrahlenabsorbierenden Glases würde sich empfehlen (vgl. E. Wiesenberger [70]). Auf Grund von exakten Versuchen an einer kurzarmigen Analysenwaage der Firma Bunge (Balkenlänge 13 cm) hält I. I. Manley [15] einen besonderen Balkenschutz für notwendig. Er umgibt den Balken mit einem Gehäuse aus dickem Glas, welches nur die erforderlichen Öffnungen für Gehänge, Zeiger und Reiterverschiebung erhielt. Diese Erfahrungen werden von der Firma Sartorius in Göttingen verwertet. Sie umgibt den Balken ihrer mikrochemischen Waagen mit einem Aluminiumgehäuse. W. Block [16] schlägt an Stelle des Gehäuses einen massiven Metallblock vor, in dem der Balken nur soviel Spielraum hat, als zur freien Schwingung unbedingt notwendig ist. Das Reiterlineal müßte dann nach außen verlegt werden. Nach seiner Ansicht würde ein merklicher Temperaturschutz auf einfache Weise durch Tei-

[14] Ztschr. physikal. Chem. **55**, 601 (1906).
[15] Phil. Transact. (A) **210**, 387 (1911).
[16] Ztschr. Instrumentenkd. **45**, 166 (1925).

lung des üblichen Waagengehäuses mittels einer horizontalen Scheidewand in zwei Hälften, so daß nur die untere Hälfte zur Bedienung der Waage zugänglich ist, während die obere Kammer geschlossen bleibt, erreicht werden.

Endlich kann man die Temperaturkonstanz durch eine entsprechende Aufstellung und Behandlung der Waage erzielen. Allgemein gültige Regeln lassen sich hiefür nicht angeben. Man wird unterscheiden müssen zwischen den Mikrowaagen für den täglichen Laboratoriumsgebrauch und den Spezialwaagen mit höherer und höchster Empfindlichkeit, bei denen ganz besondere Vorsichtsmaßregeln getroffen werden müssen. Für die KUHLMANN-Waage sind schon von F. PREGL [17] die wesentlichsten Richtlinien gegeben worden. Eingehende Studien hat hierüber E. SCHWARZ-BERGKAMPF [18] angestellt. Für die bei der Mikroelementaranalyse angestrebte Genauigkeit von 2 γ soll die Waage in einem auf konstante Temperatur geheizten Zimmer, dessen tägliche Temperaturschwankungen unter 1° C liegen, aufgestellt werden. Die Wägungen werden erst konstant, wenn sich die Waage einige Tage im gleichmäßig geheizten Raum befindet. Sie zeigt also eine gewisse Trägheit in der Einstellung des Temperaturgleichgewichtes, die darauf zurückgeführt wurde, daß die zur Befestigung und Justierung der Waage notwendigen Schrauben an den Schneiden voneinander unabhängig und in verschiedener Richtung wirkende Längenänderungen erfahren. Dadurch entstehen Spannungen, die sich erst allmählich ausgleichen [19]. Die Temperatur des Wägeraumes soll nicht unter 18—20° C liegen, eher etwas höher, damit sich die Körperwärme des Wägenden nicht so stark bemerkbar macht. Nach M. BOETIUS [20] können durch die Wärmestrahlen des Beobachters Nullpunktsänderungen im Werte von 10 γ und mehr auftreten. Einen wesentlichen Vorteil bieten natürlich entsprechende Ablesevorrichtungen für Reiter, Skala und Zeiger, die ein von der Waage entfernteres Arbeiten gestatten. Zur Heizung des Arbeitsraumes hat sich ein automatisch regulierbarer Gas- oder elektrischer

[17] Die quantitative organische Mikroanalyse. 3. Aufl. (Berlin 1930).

[18] Ztschr. analyt. Chem. **69**, 321 (1925).

[19] Vgl. hiezu a. I. I. MANLEY, Proc. roy. soc. London (A) **86**, 591 (1912).

[20] Über die Fehlerquellen bei der mikroanalytischen Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs nach der Methode von F. PREGL (Berlin 1931).

Ofen bewährt[21, 22]. Im Sommer kann man auch ohne Heizung auskommen, wenn die Fenster nach Norden liegen, Sonnenbestrahlung also ausgeschlossen ist. Viel schwieriger ist die Konstanthaltung der Temperatur bei Hilfsbeleuchtungen, die zum Ablesen der Zeigerausschläge zur Nachtzeit notwendig sind. Nach F. Pregl[17] eignen sich hiezu am besten matte Glühlampen, die 85 cm über der Tischplatte mitten über der Waage und 20 cm von der Wand entfernt angebracht sind. Wie wichtig die zweckmäßige Beleuchtung der Waage ist, geht auch aus den Angaben von M. Boetius[20] hervor, der bei einer Beleuchtung mit einer 200 Wattlampe in 180 cm Entfernung Gewichtsdifferenzen bis zu 20 γ beobachten konnte. Inwieweit der Temperaturfehler auf die Balkenlängenänderung, ungleichmäßige Temperatur der Gewichte, Taren und Wägegefäße und auf Luftströmungen, die durch Temperaturdifferenzen im Waagegehäuse entstehen, zurückzuführen ist, läßt sich nicht beurteilen. Praktisch wird man auf gleichmäßige Temperatur immer Rücksicht nehmen müssen. Ein möglichst genaues Thermometer in und außerhalb der Waage ist daher von Wert. Wichtig erscheint eine gute „Lüftung" der Waage vor der Wägung, wie sie F. Pregl empfahl, damit sich Temperaturdifferenzen ausgleichen können[23]. Aus diesem Grunde darf auch das Waagengehäuse nicht fix mit seiner Unterlage verbunden sein, sondern die drei Schrauben sollen in drei frei bewegliche Metallfußplatten gestellt werden.

2. Empfindlichkeit.

Neben der Konstanz des Hebelverhältnisses wird eine möglichst hohe Empfindlichkeit der Waage gefordert, um noch kleine Massenänderungen feststellen zu können. Unter der Empfindlichkeit versteht man die Anzahl von Teilstrichen, um die sich die

---

[21] Vgl. hiezu a. R. Lorenz u. E. Bergheimer, Ztschr. anorg. Chem. **138**, 211 (1924).

[22] M. Furter, Mikrochemie **18**, 1 (1935).

[23] Nach K. Scheel, Grundlagen der praktischen Metronomie (Braunschweig 1911) S. 11 werden durch das Lüften Temperaturschichten innerhalb des Gehäuses, namentlich in Hohlräumen (Tiegeln u. dgl. m.) nicht zerstört. Er schlug deshalb die Anbringung eines kleinen mit Uhrwerk betriebenen Ventilators, der die Luft am Thermometer vorbeiführt, vor.

Ruhelage bei einseitiger Belastung mit einer kleinen Gewichtseinheit verschiebt. Meist wird die Empfindlichkeit mit der oben definierten „absoluten Genauigkeit" verwechselt. Man spricht z. B. von einer Empfindlichkeit von 0,1 mg, womit man den Ausschlag meint, der diesen Gewichtsunterschied noch verläßlich angibt. *Selbstverständlich muß der Ausschlag viel größer sein, als die durch die Unvollkommenheit der Waage bewirkten Schwankungen der Nullage.* Unter der Voraussetzung vollkommener Gleicharmigkeit und streng paralleler Schneiden ist die Empfindlichkeit C durch folgenden einfachen Ausdruck gegeben[24]:

$$C = \frac{L}{Ma + M'a'} \cdot \frac{z}{s}$$

Dabei ist L die Länge, M die Masse des Balkens, a der Abstand seines Schwerpunktes von der Drehachse (Mittelschneide), M′ die Gesamtmasse der Schalen und Belastungen, a′ der Abstand der Verbindungsgeraden der Aufhängepunkte (Endschneiden) von der Drehachse, z die Länge der Zunge und s die Größe eines Skalenteiles. Wie die Formel zeigt, ist die Empfindlichkeit dann unabhängig von der Belastung, wenn $a' = 0$ ist, d. h. wenn die drei Schneiden der Waage in einer Ebene liegen. Ist diese Bedingung erfüllt, so hat man den wesentlichen Vorteil, daß der Zeigerausschlag proportional dem Gewichte ist und kleine Gewichte aus diesem direkt ermittelt werden können. Man ist deshalb bestrebt, diese Bedingung bei allen feineren Analysenwaagen möglichst vollkommen zu erreichen. Wegen der Durchbiegung des Balkens unter dem Einfluß der Last läßt sie sich nur für einen beschränkten, von der Form und dem Material des Balkens abhängigen Belastungsbereich erfüllen. Nach den schönen Untersuchungen von G. Schmerwitz[25] ist dieser Einfluß bei den modernen kurzarmigen Analysenwaagen verschwindend klein und die hier beobachtete Inkonstanz der Empfindlichkeit in erster Linie auf die Schneidenradien zurückzuführen, die nach seinen exakten Messungen nicht unbeträchtliche Werte besitzen. Legt man die Mit-

---

[24] F. Kohlrausch, Lehrbuch prakt. Physik, 16. Aufl., S. 48 (Leipzig u. Berlin 1930).

[25] Physikal. Ztschr. **31**, 823 (1930) u. **33**, 234 (1932); derselbe, Ztschr. Instrumentenkd. **52**, 1 (1932).

telschneide um die Radiensumme tiefer, so wird die Empfindlichkeit von der Belastung weitgehend unabhängig. Die Empfindlichkeit steigt ferner mit der Länge L des Balkens proportional an Die Verlängerung des Balkens bedingt jedoch zur Erzielung der nötigen Starrheit eine Erhöhung seiner Masse M, welche die Emplichkeit zum Teil wieder herabsetzt. Waagen mit langem Balken weisen überdies eine erhöhte Schwingungsdauer auf, die die Schnelligkeit der Wägung beeinträchtigt. Die Frage, ob lang- oder kurzarmige Instrumente, ist deshalb endgültig zugunsten des letzteren Typus entschieden. Man baut Waagen mit kurzem Balken und sucht die erwünschte Empfindlichkeit durch Vergrößerung des Wertes $\frac{z}{s}$ zu erzielen, d. h. man verlängert die Zunge und verkleinert den einzelnen Skalenteil, den man zur bequemen Ablesung durch optische Hilfsmittel vergrößern kann. Der Verlängerung des Zeigers sind gewisse Grenzen gesetzt, da lange Zeiger schwer sind, daher den Wert a (Abstand des Schwerpunktes von der Mittelschneide) vergrößern, und außerdem die Ablesung durch Erschütterung der Waage erschwert wird. Die Verkleinerung der Skalenteile setzt eine äußerst präzis gearbeitete Arretierungsvorrichtung voraus, da Zentrierungsfehler der Mittelschneide zu bedeutenden Ablesefehlern führen. Der Forderung, daß zur Erreichung hoher Empfindlichkeit a möglichst klein sei, der Schwerpunkt also möglichst nahe an der Mittelschneide liege, kann man durch entsprechenden Bau und durch Verwendung spezifisch leichter Materialien (Aluminiumlegierungen) gerecht werden. Kleine Verschiebungen des Schwerpunktes und die Einstellung einer bestimmten Empfindlichkeit werden durch kleine Reguliergewichte senkrecht über oder unter der Mittelschneide bewerkstelligt.

3. Über Gewichte, Taren und Hilfsvorrichtungen.

Wegen der Unzuverlässigkeit der Gewichte vermeidet man es bei mikrochemischen Wägungen, mit vielen und vor allem mit Gewichten aus verschiedenem Material zu arbeiten. Meist spielen sie nur die Rolle einer Tara, um die Gefäße, Tiegel etc. auszutarieren. F. Pregl [17] verzichtete auf größere Gewichte und er-

setzte sie durch die bekannten, mit Bleischrott gefüllten Tarafläschchen. Damit kommt das lästige und zeitraubende Auflegen der Gewichte in Wegfall. Es genügt dann für alle vorkommenden Fälle ein Fünfzig-, zwei Zwanzig- und ein Zehnmilligrammgewicht, die allerdings in strenger Übereinstimmung untereinander und mit dem üblichen 5 mg Reiter stehen müssen [26].

Auf einen Umstand muß aber bei den üblichen Wägungen Rücksicht genommen werden, ob man nun Gewichte oder andere Massen als Taren benützt, nämlich auf den Luftauftrieb. Man kann alle Gewichte auf den luftleeren Raum beziehen, was bei sehr genauen Wägungen auch immer geschehen wird [27]. Gewöhnlich sieht man jedoch davon ab, da ja bei Differenzwägung und bei kleinen Gewichtsunterschieden die Gewichtsabnahme durch den Luftauftrieb kompensiert wird. Dies ist aber nur dann der Fall, wenn zwischen den beiden Wägungen die Luftdichte konstant geblieben ist, eine Voraussetzung, die nur bei rasch aufeinanderfolgenden Wägungen zutrifft. Wie groß der Fehler aber bei zeitlich auseinander liegenden Wägungen unter Umständen sein kann, hat W. Felgenträger [28] unter folgenden Annahmen berechnet: Ein Glasschälchen ist 0,9 mg schwer und wird mit Platinbruchgrammen gewogen. Die Volumdifferenz zwischen Gewicht und Schälchen beträgt 0,03 ml (Milliliter). Am nächsten Tag wird dasselbe Schälchen mit sehr geringem Niederschlag gewogen. Das Barometer ist um 20 mm gefallen, die Temperatur um 2° gestiegen, das Luftgewicht also um 3,5% geringer, das macht 12 γ aus, ein Fehler, der ganz unerträglich wäre. Die Berechnung von E. Schwarz-Bergkampf [18], unter Annahme eines 10 g schweren Porzellantiegels, der mit Messinggewichten tariert war, ergab für eine Temperaturzunahme von einem Grad eine Gewichtszunahme von 12,5 γ und für das Steigen des Barometers um 1 mm eine Abnahme von 5 γ, infolge Änderung der Luftdichte.

---

[26] J. Lindner, Mikro-maßanalytische Bestimmungen des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse (Berlin 1935).

[27] J. Kramer, Über absolute Massenbestimmung mit Hilfe d. Mikrowaage, Chem.-Ztg. **41**, 773 (1917).

[28] Der Gewichtssatz der mikrochemischen Waage, Ztschr. analyt. Chem. **83**, 422 (1931).

Ein weiterer Fehler kann bei gleichbleibender Luftdichte durch die Verwendung von Gewichten aus Material verschiedener Dichte entstehen. Ein Grammstück aus Messing hat ein Volumen von 0,120 ml, ein solches aus Platin 0,047 ml, aus Aluminium oder Quarz 0,377 ml. Wenn man also Grammstücke aus Messing mit Bruchgrammen aus Aluminium verwendet, ohne die Volumsunterschiede zu beachten, so kann man unter Umständen Fehler bis zu 0,2 mg begehen. Aluminium eignet sich gut als Taramasse, weil es die gleiche Dichte wie Quarz oder Glas aufweist. Bei Benutzung von Glasgefäßen mit Aluminiumtara darf der Luftauftrieb füglich vernachlässigt werden.

Diese Erkenntnis hat sich bei mikrochemischen Wägungen durchgesetzt. So hat H. Schöller [29] schon im Jahre 1921 zum Tarieren der Absorptionsgefäße einen gleich großen ungefüllten Apparat vorgeschlagen, wobei nur die noch übrigbleibende Gewichtsdifferenz mit Gewichten ausgeglichen wird. F. Emich verwendet seit langem beim Arbeiten mit Tiegeln etc. als Tara Tiegel gleicher Form und Größe. Wenn die Tara zu schwer ist, kann sie durch Abschleifen leicht auf das entsprechend kleinere Gewicht gebracht werden [30]. F. M. Jaeger und D. W. Dykstra [12] benutzten bei ihren exakten Pyknometermessungen als Gegengewicht ein mit Schrott gefülltes Glas, dessen Volumen und Oberfläche möglichst dem Pyknometer gleich gehalten war. Über die Eichung der Gewichte und ihre zweckmäßige Verwendung geben die Ausführungen W. Felgenträger's [28] und I. I. Manley's [31] Aufschluß

Glücklicherweise arbeitet der Mikrochemiker an der Waage nur mit wenigen Gewichten. Meist kommt man mit der Reiterverschiebung und der Bestimmung des Zeigerausschlages aus. Es erscheint deshalb wertvoll, diese beiden Methoden der Gewichtsbestimmung näher zu betrachten. Die Reitervorrichtung ist eine Laufgewichtseinrichtung. Im Prinzip besteht sie aus einer zur Verbindungslinie der drei Schneiden parallel laufenden Kante, auf der sich ein kleines Laufgewichtchen (Reiter) um einen an einer entsprechenden Teilung ablesbaren Betrag verschieben läßt. Als Reiterbahn wird bekanntlich entweder die waagrechte Balkenoberkante

[29] Ztschr. angew. Chem. **34**, 582 (1921).

[30] F. Emich, Lehrbuch der Mikrochemie, 2. Aufl. (München 1926)

[31] Phil. Mag., Ser. 7, **16**, 489 (1933).

oder ein eigenes, mit dem Balken starr verbundenes Reiterlineal verwendet. Die letztere Einrichtung wird überall dort angebracht sein, wo zur Vermeidung von Durchbiegungen hochabgesteifte Balkenkonstruktionen vorliegen. Die Teilung des Reiterlineals kann durch Striche oder Kerben geschehen. Für mikrochemische Waagen ist hauptsächlich das letztere üblich, weil der Reiter durch die Kerbe fixiert wird. Als Teilung empfiehlt W. FELGENTRÄGER[11] nur die in hundert Abschnitte und als Reitergrößen nur solche, welche eine volle Dezimale eines Gramms auszuwägen gestatten. Bekanntlich werden bei den mikrochemischen Waagen 5 mg Reiter verwendet, wobei dessen Versetzung von 0 bis 100 einer Belastung von 10 mg gleichkommt. Inwieweit durch den Reiter Fehler in die Wägung gebracht werden, ist nicht ohne weiteres feststellbar, da noch die oben besprochenen Fehler, die nie ganz zu vermeiden sind, hinzukommen. Der Kerbenabstand soll selbstverständlich gleichmäßig sein. Nach den Untersuchungen von E. SCHWARZ-BERGKAMPF[18] erwies sich der Kerbenabstand bei einer mikrochemischen Waage von KUHLMANN als praktisch konstant. Die größte Abweichung betrug nach seinen exakt ausgeführten Messungen 0,0062 mm. Dies bedingt einen möglichen Fehler von 1 γ. Hier seien auch die Beobachtungen von I. I. MANLEY[32] an einer kurzarmigen Analysenwaage erwähnt, wobei das strichgeteilte Reiterlineal einen bedeutend größeren Fehler (maximale Abweichung 8,2%) als das gekerbte (max. Abw. 0,8%) aufwies. Sehr wesentlich erscheint der richtige Sitz des Reiters. Schon F. PREGL hat diese Fehlerquelle erkannt und das „Einreiten" des Reiters empfohlen. Wie E. SCHWARZ-BERGKAMPF[18] beobachtete, beträgt die horizontale Abweichung des Reiters nach dem Einreiten in verschiedene Kerben maximal 6 μ, was 1 γ Gewichtsänderung entspricht. Wesentlich größer ist der Fehler, welcher durch eine leichte Neigung des Reiters in der Kerbe bewirkt wird. Nach der Berechnung von E. SCHWARZ-BERGKAMPF[18] ändert eine Neigung des 5 mg-Reiters von nur 1° das scheinbare Gewicht bereits um 6 γ.

Eine eingehende Analyse und Systematik der Reiterfehler hat in neuester Zeit L. RAMBERG[33] unter Berücksichtigung der

[32] Proceed. Physic. Soc. **39**, 444 (1927).

[33] Arkiv Kemi **11**, A, Nr. 7 (1933); ders., Svensk Kemisk Tidskrift **41**, 117 (1929) u. **44**, 188 (1932).

Kuhlmann-Waage gegeben. Er unterscheidet streng zwischen Fehlern, die wenigstens im Prinzip eliminiert werden können, das sind die „Längen- und Teilungsfehler" des Reiterlineals, und solchen, die beim Einsetzen in die Kerbe entstehen, von der mechanischen Ausführung von Kerbe und Reiter sowie anderen Faktoren abhängig sind und sich der Kontrolle entziehen. Fehler der zweiten Kategorie nennt L. Ramberg daher auch „Reproduktionsfehler". Zu diesen gehören die „Dislokationsfehler", die durch das Hängenbleiben des Reiters am linken oder rechten Schenkel der Kerbe entstehen (den Längenfehlern also zugezählt werden können) und die „Winkelfehler", die einerseits durch die schiefe Lage des Reiters zur senkrechten Symmetrieebene des Reiterlineals und andererseits durch Abweichung der Reiterebene vom Lot bewirkt wird. Mit diesen neugeschaffenen Begriffen berechnet L. Ramberg die Bedingungen, die bei einem 5 mg Reiter erfüllt sein müssen, wenn eine Genauigkeit von 1 γ erzielt werden soll. Danach muß der Reitersitz so weit definiert sein, daß die Fehlersumme des Reitermoments das Moment der auf einer Waagschale liegenden Masse von 0,001 mg nicht überschreitet. Die so berechnete „Längentoleranz" beträgt bei der Kuhlmann-Waage 0,007 mm, d. h. die Lage der Traglinie (Verbindungslinie zwischen den beiden Auflagepunkten) des Reiters in jeder Kerbe muß wenigstens auf 0,007 mm reproduzierbar definiert sein. Auf Grund der Beobachtungen von E. Schwarz-Bergkampf[18] untersucht nun L. Ramberg, ob diese Bedingung erfüllbar ist und kommt zu dem Schluß, daß der „Dislokationsfehler" sich vielleicht noch innerhalb der „Längentoleranz" befindet, jedoch kein Spatium für den „Teilungsfehler" gleichen Vorzeichens bleibt. Die Berechnung der „Winkeltoleranz" ergibt für einen üblichen Reiter mit Öse (Schwerpunkt 2 mm unter der Traglinie) einen Wert von 12 Bogenminuten, d. h. um eine Genauigkeit von 1 γ zu erreichen, darf die Winkelabweichung $^1/_5{}^0$ nicht überschreiten! Diese Bedingung kann selbst bei sorgfältigster Ausführung von Kerben und Reiter kaum erfüllt werden.

Für die Mikroelementaranalyse ist diese Genauigkeit nicht unbedingt erforderlich, es genügt eine solche von etwa 2—3 γ, die bei Einhaltung aller Vorsichtsmaßregeln von geübten Mikroanalytikern, wenigstens bei der Einwaage nichthygroskopischer Substan-

zen im Platinschiffchen, ohne große Schwierigkeit erreicht werden kann[34]. (Vgl. a. B. LINDNER[26].) Dies gilt jedoch nicht für alle mikroanalytischen Bestimmungen, die mit der mikrochemischen Waage ausgeführt werden. Für allerfeinste Wägungen hat W. FELGENTRÄGER[11] die Anwendung eines 0,5 mg statt des 5 mg Reiters vorgeschlagen. Dies ist ein Weg, die Reiterfehler innerhalb der Zulässigkeitsgrenze von 1 γ zu halten. Allerdings ist man dann genötigt, mit Gewichten bis zu 1 mg zu arbeiten. Die meisten mikrochemischen Waagen werden heute bereits auch mit 0.5 mg schweren Reitern geliefert. L. RAMBERG[33] hat diese Frage ebenfalls untersucht und kam zu dem Resultat, daß bei solchen Reitern wohl der Dislokationsfehler mit Sicherheit innerhalb der Toleranzgrenzen bleibt, eine Winkelabweichung von 1^0 aber immer noch einen Fehler von 0,92 γ bewirkt. Bei der großen Deformierbarkeit solcher Reiter wird dieser Fehler leicht auftreten. Diesen Berechnungen liegt allerdings ein Reiter mit tiefverlegtem Schwerpunkt (5 mm unter der Traglinie) zugrunde, bei dem sich Winkelabweichungen besonders stark auswirken, da der Winkelfehler indirekt proportional der Schwerpunktslage ist. Nach L. RAMBERG sind daher solche Reiter zu vermeiden, da die bezweckte senkrechte Einstellung des Reiters nur dann erwartet werden könnte, wenn Kerben und Reiter völlig reibungslos wären. Der Schwerpunkt soll im Gegenteil möglichst nahe an der Traglinie liegen.

Da also Reiter der gewöhnlichen Form niemals mit Sicherheit eine Genauigkeit von 1 γ zulassen, konstruierte L. RAMBERG den „Stabreiter". Dieser besteht aus einem zylindrischen Quarzstäbchen, welches in die Kerbe eingelegt wird. Allerdings bedingt diese Abänderung eine vollkommene Neukonstruktion der Reiterführung. Solche Reiter zeigen keine Winkelfehler, wenn das Stäbchen ganz gerade, der Querschnitt genau kreisförmig und die Endflächen senkrecht zur Zylinderachse sind. Diese Eigenschaften können mikroskopisch geprüft und die entsprechenden Stäbchen ausgewählt werden. Die eingehende Untersuchung einer nach den Angaben L. RAMBERG's mit diesem Stabreiter ausgestatteten

[34] C. WEYGAND, Quantitative analytische Mikromethoden der organischen Chemie (Leipzig 1931); R. THILENIUS u. R. WINZER, Ztschr. angew. Chem. **42**, 284 (1929).

mikrochemischen Waage der Firma SARTORIUS (Reitergewicht 2 mg, 41 Kerben) erwies, daß die Reproduktionsfehler tatsächlich viel kleiner waren als bei den üblichen Reitervorrichtungen. Von 40 sorgfältig ausgeführten Bestimmungen der Ausschläge bei 5 verschiedenen Lagen des Reiters (vor jeder Bestimmung wurde die Reiterlage gewechselt) betrug die Abweichung vom Mittelwert nur in einem Falle 0,001 mg, in 32 von den 40 Fällen war sie kleiner oder gleich 0,0005 mg. Dabei entspricht diese Waage noch nicht den Bedingungen L. RAMBERG's, der ein Stabreitergewicht von 1 mg bzw. 0,5 mg für ein Reiterlineal mit 21 bzw. 11 Kerben vorschlug. Solche Verbesserungen sind für die nächsten Waagen vorgesehen. Außerdem soll die Reiterbahn, um die Kerben streng rechtwinkelig zur Reiterbahn ausführen zu können, mit Winkelpaaren ausgestattet sein, die durch eine Reiterbahn aus zwei parallelen Linealen aus dünnem Blech mit geschliffenen Kerben gebildet werden sollen.

Einen anderen Weg, die Reiterfehler zu reduzieren, hat I. I. MANLEY [32] eingeschlagen. Er spannte parallel zum strichgeteilten Reiterlineal einer kurzarmigen Analysenwaage zwei Drähte, deren einer einem 10 mg Reiter aus Gold, der zweite einem 1 mg Reiter aus Platin als Reiterbahn diente. Sie waren aus Blech gefertigt und besaßen Ösen, in die die Drähte eingeführt wurden. Der Schwerpunkt wurde durch kleine Kügelchen möglichst tief gesetzt. Durch eine sinnreiche Vorrichtung konnten beide Reiter unabhängig voneinander verschoben werden. Die Ablesung geschah mittels eines entfernt aufgestellten Ablesemikroskopes, das die gleichzeitige Ablesung von Reiter und Skalenteile des Lineals erlaubte. Hier seien auch die Bestrebungen erwähnt, die Reitervorrichtung durch andere zu ersetzen, beispielsweise durch eine Kette (Kettenwaage), die am Waagebalken befestigt und durch einen Mechanismus außerhalb des Waagengehäuses entlang einer Skala gehoben und gesenkt werden kann, eine Vorrichtung, die zuerst von V. SERRIN [35] vorgeschlagen wurde und neuerdings wieder von der amerikanischen Firma BECKER (New York) ausgeführt wird. Die Firma SAUTER (Ebingen) stattet ihre Analysenwaage auch mit einem „Drehstab" aus, der senkrecht über der Mittelschneide

[35] Compt. rend. Acad. Sciences, Jg. **1891**, 112, 1248, 1299.

drehbar gelagert ist und entlang einer Skala meßbar verschoben werden kann [36]. Beide Vorrichtungen besitzen den Vorteil, daß man das Gewicht bei schwingender Waage ändern kann, das lästige und zeitraubende Arretieren also entfällt. Bei mikrochemischen Waagen sind diese beiden Systeme, soweit dem Verfasser bekannt ist, noch nicht angewendet worden.

Zur Bestimmung der letzten Dezimalen einer Wägung dient bekanntlich die Beobachtung des Zeigerausschlages. Die Anwendung dieses Prinzips ist bei Schneiden-Waagen auf kleine Ausschläge beschränkt, da bei größeren einerseits die Gleicharmigkeit der Waage (Unbestimmtheit der Achsen) gefährdet ist und andererseits bei einer weit aus ihrer Horizontallage gebrachten Waage andere Teile der Schneiden in Berührung kommen, die die Sicherheit der Wägung ebenfalls beeinträchtigen können. Daher sind nur kleine Gewichtsbeträge auf diese Weise zu bestimmen. Eben darin aber liegt der Vorteil dieser Einrichtung, da Gewichte nur bis etwa 0,01 mg verwendet werden können, und so kleine Gewichte bereits sehr schwer zu handhaben sind. Die Empfindlichkeit der mikrochemischen Waagen wird meistens so justiert, daß die Verschiebung des 5 mg Reiters um eine Kerbe einer Ausschlagsdifferenz von zehn Skalenteilen entspricht. Diese Verschiebung kommt einer Gewichtszu-, bzw. Abnahme von 0,1 mg gleich, jeder Teilstrich hat daher einen Wert von 0,01 mg. Es fällt bei dieser Art von Waagen nicht schwer, auch die $^1/_{10}$ Teilstriche zu schätzen, womit man zu einer Genauigkeit von 0,001 mg kommen kann. Bekanntlich werden bei schwingender Waage die Umkehrpunkte rechts und links vom Mittelstrich der Skala beobachtet und der größere Ausschlag rechts „positiv", links „negativ" dem Gewicht auf der Waageschale zugezählt. Diese Art der Bestimmung ist nur dann einwandfrei möglich, wenn die Dämpfung (Ermüdung) der Waage gering ist, d. h. wenn die Amplitude der Zeigerschwingung langsam, und zwar rechts und links um den selben Betrag abnimmt. Meist trifft die letzte Voraussetzung nur für kleine Schwingungsbogen zu. F. Emich [30] empfiehlt daher, den fünften, sechsten und siebenten Schwingungsbogen zu berücksichtigen. Die Dämpfung einer Waage ist neben dem Luftwiderstand an Balken

[36] A. Kühn, Chem.-Ztg. **50**, 438 (1926).

und Gehänge hauptsächlich von der Reibung der Schneiden auf den Pfannen (also in erster Linie vom Schneidenschliff) abhängig und kann als Kriterium für die Güte einer Waage gelten. Die Beobachtung der Umkehrpunkte ist bei Serienwägungen stark ermüdend und vor allem zeitraubend. Man baut deshalb in neuerer Zeit Waagen mit „Dämpfungsvorrichtungen", welche die Waage so rasch zur Ruhe bringen, daß der Ausschlag bei ruhender Waage festgestellt werden kann. Die Vorteile solcher Einrichtungen liegen hauptsächlich in der bequemen Arbeitsweise. Der Zeiger kommt in kürzerer Zeit zur Ruhe, als für die Beobachtung der Umkehrpunkte notwendig ist; es ergibt sich mithin ein kleiner Zeitgewinn. Die Temperaturkonstanz der Waage wird durch den Wägenden weniger gefährdet, da die Feststellung des Zeigerausschlages durch einen Blick auf Skala und Zunge beendet ist. Solche Fehler machen sich übrigens sofort im „Wandern des Zeigers" bemerkbar. Diesen beträchtlichen Vorteilen steht der Nachteil der geringeren Genauigkeit gegenüber. Infolge Reibung der Schneiden stellt sich die Waage wohl rasch bis nahe an die wahre Ruhelage ein, erreicht diese aber tatsächlich erst nach langer Zeit. Aus demselben Grund kommen Kräfte unterhalb einer gewissen Größe, also kleinste Gewichtsdifferenzen, überhaupt nicht mehr zur Wirkung. Man muß deshalb auf den Schneidenschliff ganz besondere Sorgfalt legen, um die „Eigendämpfung der Waage" möglichst niedrig zu halten.

Für die Dämpfung sind im wesentlichen drei Prinzipien anwendbar: Am häufigsten wird die Luftdämpfung angewendet, während die magnetische Dämpfung bis jetzt weniger verbreitet ist, obwohl sie konstruktiv geringere Ansprüche stellt. Der Grund hiefür dürfte darin zu suchen sein, daß die für den Waagebalken verwendeten Materialien nie ganz unmagnetisch sind und ebenfalls zu „Einstellungsfehlern" führen können. Die Öldämpfung hat sich ebenfalls nur für wenig empfindliche Waagen, hauptsächlich für „Vorwaagen", bewährt, weil die Oberflächenspannung des Öles die Dämpfung ungleichmäßig beeinflußt. In einfacher Weise löst Kuhlmann das Problem der Dämpfung, indem er einen mechanisch wirkenden Bremshebel anbringt.

Zu den Hilfseinrichtungen der Waage gehören auch die verschiedenen optischen Ablesevorrichtungen. Da die Empfindlichkeit vom

Verhältnis „Zungenlänge zu Skalenteilung" abhängig ist, erlauben solche Vorrichtungen eine wesentliche Steigerung der Empfindlichkeit, die, wenigstens theoretisch, nur von der Vergrößerungsmöglichkeit abhängig ist. Optische Hilfsmittel zur Erhöhung der Ablesegenauigkeit sind schon lange im Gebrauch. Die bekannte GAUSS-POGGENDORFER'sche Spiegelablesung wurde bereits bei den älteren hochempfindlichen Instrumenten mit Erfolg verwendet. Der Zeiger ist hiebei durch ein Spiegelchen ersetzt, wodurch sich günstige Konstruktionen ergeben. Ebenso hat die Mikroskopablesung frühzeitig Eingang gefunden (NERNST-Waage). Bei den mit Schneiden versehenen Analysenwaagen ist die Anwendung dieses Prinzips allerdings beschränkt, da bei stärkeren Vergrößerungen neben den Temperaturfehlern die Fehler der Arretierung (Verschiebung der Mittelachse) bald zu groß werden. Aber auch hier hat die Einführung optischer Hilfsmittel große Vorteile gebracht. Man ist nicht genötigt, hohe Empfindlichkeit durch zweckentsprechenden Bau der Waage allein zu erreichen, indem man den Schwerpunkt nahe an die Mittelachse heranrückt. Man bevorzugt kurzarmige Waagen und legt den Schwerpunkt tiefer, ersetzt aber den Ausfall an Empfindlichkeit durch eine entsprechende Vergrößerung der Skalenteile. Solche Waagen zeigen eine kurze Schwingungsdauer, erlauben daher ein rasches Arbeiten und sind außerdem weniger den Temperatur- und Belastungsfehlern ausgesetzt. Besondere Vorteile bieten die optischen Ablesevorrichtungen bei den aperiodischen Waagen. Da die Neigung des Balkens auch für bedeutende Ausschläge im Mikroskop gering bleibt, kann man wesentlich mehr Skalenteile anbringen und unter Vermeidung besonderer Gewichte das Gewicht direkt aus dem Ausschlag ermitteln, ein Weg, den zuerst F. EMICH und J. DONAU [37] bei der Verfeinerung der NERNST-Waage betreten haben. Das Instrument arbeitet dann als typische Neigungswaage.

Bezüglich der Aufstellung der Waage wurde bereits im Hinblick auf die notwendige Temperaturkonstanz berichtet. Wie leicht einzusehen, wird sich die Aufstellung immer nach der Empfindlichkeit richten. Mit steigender Anforderung an die Genauigkeit muß auch in dieser Hinsicht größere Sorgfalt walten. Für

[37] F. EMICH, ABDERH. Handb. biolog. Arbeitsmeth. Abt. I, Teil 3, S. 183 (1921).

allerfeinste Wägungen wird die Waage auf einem vom Gebäude unabhängigen Pfeiler montiert. Meist genügt jedoch die von F. Pregl [17] empfohlene Aufstellung auf einer Marmorkonsole an der Wand, wobei zwischen den eisernen Wandträgern und der Marmorplatte als nichtfederndes Material Bleiblech eingelegt wird. In Räumen, die im Bereich verkehrsreicher Straßen und Maschinen liegen, hat sich die Auflage der Waage auf Gummipolster bewährt. Von der Firma Sartorius (Göttingen) werden seit neuerer Zeit solche Gummiunterlagen unter der Bezeichnung „stoßfrei" in den Handel gebracht. Nach M. Furter [22] sind anscheinend auch die Waagendimensionen, offenbar wegen der synchronen Schwingungen mit den Erschütterungen des Straßenverkehrs von Bedeutung; eine Bunge-Waage mit einer Balkenlänge von 140 mm bewährte sich in einem besonders hartnäckigen Fall, bei welchem mikrochemische Waagen mit normaler Balkenlänge (70 mm) versagten. Wenn auch kleine Erschütterungen ohne Einfluß auf die Sicherheit der Wägung bleiben, sind sie zur Schonung der Schneiden möglichst hintanzuhalten.

Schließlich sei noch kurz auf die von Zeit zu Zeit notwendige Reinigung der Waage hingewiesen, die dann vorzunehmen ist, wenn die Waage „klebt", d. h. beim Entarretieren nach einer Seite mitgerissen wird, oder wenn die Dämpfung der Zeigerausschläge unregelmäßig ist. Eine öftere Reinigung ist für das Instrument nachteilig und sollte durch weitgehenden Schutz der Waage vor Verstaubung (Schutzkarton bei Nichtgebrauch, Aufstellung in leicht staubfrei zu haltenden Räumen) soweit als möglich vermieden werden. Leider trägt auch das zum „Klimaausgleich" empfohlene Lüften viel zur Verstaubung der Waage bei. Bezüglich der Durchführung der Reinigung sei auf F. Pregl's [17] Lehrbuch, die Veröffentlichungen von M. Boetius [20], A. Friedrich [37a], K. Lindner [25] und besonders auf C. Weygand [33] verwiesen, der durch Abbildungen die Reinigungsarbeit sehr gut veranschaulicht.

C. *Beschreibung der Mikrowaagen.*

Der Besprechung sind vor allem Konstruktionsprinzipien zugrunde gelegt, nach denen sich etwa folgende Einteilung ergibt:

[37a] Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse (Leipzig und Wien 1933).

I. Gleicharmige Hebelwaagen,
II. Neigungswaagen (Typus der NERNST-Waage),
III. Feder- und Torsionswaagen,
IV. Waagen mit elektromagnetischer Kompensation,
V. Instrumente vom Typus des EHRENHAFT'schen Schwebekondensators.

I. *Die gleicharmige Hebelwaage.*

a) Die mikrochemische Waage.

Die weitaus größte Bedeutung für die quantitative Mikrochemie haben die Instrumente vom Typus der „feinen Probierwaagen", für die F. PREGL wegen ihrer hohen Belastbarkeit und der damit verbundenen weitgehenden Anwendbarkeit den Namen „mikrochemische Waage" vorgeschlagen hat. Für die PREGL'sche Elementaranalyse wurden und werden heute noch vielfach die Waagen von KUHLMANN (Hamburg) bevorzugt, dessen Name mit der erfolgreichen Ausarbeitung dieser Methoden aufs engste verknüpft ist. In neuerer Zeit haben sich eine Reihe anderer Firmen mit dem Bau solcher Waagen beschäftigt, von denen manche hinsichtlich der Empfindlichkeit und Genauigkeit der KUHLMANN'schen Waage nicht nachstehen. Die Beurteilung der Instrumente verschiedener Firmen ist oft sehr widersprechend [20, 21, 22, 41]. Dies mag wohl darauf zurückzuführen sein, daß erfahrungsgemäß selbst Waagen ein und derselben Firma verschieden leistungsfähig sind und außerdem die subjektive Einstellung des Wägenden zur Waage von großer Bedeutung ist. Um beim Milligrammverfahren zu befriedigenden Aanalysenergebnissen zu gelangen, muß eine Wägegenauigkeit erreicht werden, die sich bereits an der Grenze der Leistungsfähigkeit der mikrochemischen Waage bewegt und nur bei Anspannung größter Aufmerksamkeit tatsächlich erzielt werden kann. Daher entschließt sich der Wägende, einmal an die Waage einer bestimmten Firma (deren Fehler und Tücken er kennen und wenigstens teilweise zu vermeiden gelernt hat) gewöhnt, meist nur schwer zur Einarbeitung mit einer anderen Waagentype und ist somit leicht zu einer unsachgemäßen Beurteilung verleitet. Überdies spielt noch die Geschicklichkeit eine Rolle, sodaß ein und dasselbe Instrument in den Händen mehrerer Personen eine wech-

selnde Leistungsfähigkeit zeigt. Der Verfasser gibt im folgenden einen kurzen Überblick über die Bestrebungen beim Bau solcher Waagen.

Wie einleitend erwähnt, hat F. Pregl[9] in einer Kuhlmann-schen „Probierwaage für Edelmetalle" das geeignete Instrument für seine Methoden gefunden. In Zusammenarbeit mit W. H. F. Kuhlmann wurde diese Waage den Anforderungen der Mikroelementaranalyse entsprechend modifiziert und damit die Waage geschaffen, die heute in zahlreichen Instituten benützt wird. Sie trägt die Katalognummer 19 b. Abb. 1 gibt das wohlbekannte Modell wieder. Die Waage besitzt einen massiven vergoldeten oder platinierten Messingbalken von nur 7 cm Länge und einem Gewicht

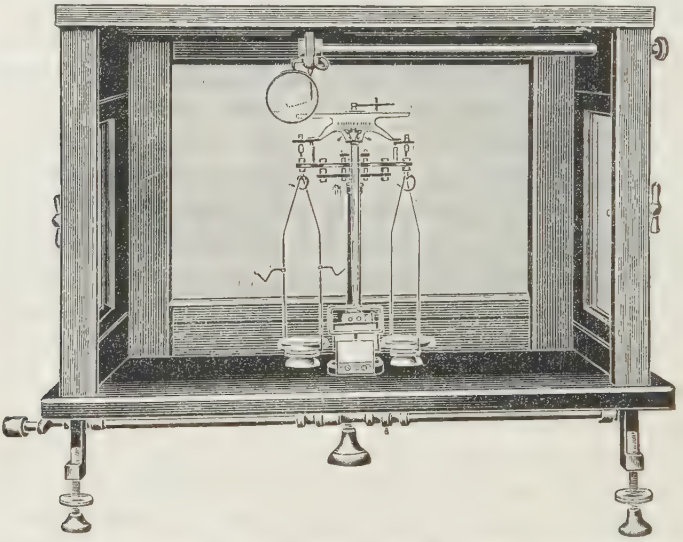


Abb. 1. Mikrochemische Waage von W. H. F. Kuhlmann (Modell 19 b, Vorderschieber entfernt).

von etwa 20 g. Seine obere Kante bildet das Reiterlineal, das durch maschinell genau ausgeführte Kerben in 100 Teile geteilt ist. Da bei der Kürze des Balkens der Kerbenabstand nur 0,7 mm beträgt, ist mit der üblichen Vorrichtung zum Aufsetzen des Reiters eine Lupe verbunden, um das Ablesen zu erleichtern und das richtige Aufsetzen des Reiters zu kontrollieren. Die Waage wird so justiert,

daß die Nullpunkteinstellung nur dann eintritt, wenn der 5 mg Reiter auf der ersten mit 0 bezeichneten Kerbe sitzt. Eine Verschiebung bis zur letzten Kerbe rechts mit der Zahl 100 entspricht dann einer Gewichtszulage von 10 mg auf die rechte Schale; die weiteren Dezimalen werden durch Bestimmung der Umkehrpunkte der schwingenden Waage erhalten. Die verhältnismäßig lange Zunge gewährleistet durch ihren dreikantigen Querschnitt die notwendige Starrheit und Erschütterungsfreiheit. Zur Beobachtung der Schwingungen dient die von W. H. F. KUHLMANN eingeführte Zylinderkonkavspiegel-Ablesevorrichtung. Die feine Zungenspitze schwingt knapp über einer vom Beschauer abgekehrten feinen 0,2 mm geteilten Skala, die durch einen Zylinderkonkavspiegel fünffach vergrößert abgebildet wird. Damit die Zunge bei der Beobachtung nicht stört, ist sie an der Stelle der Ablesevorrichtung mit der Zungenspitze durch einen Rahmen verbunden. Es gelingt leicht, nicht nur die ganzen Teilstriche, welche einem Wert von 0,01 mg entsprechen, sondern auch die Zehntel, das sind die Tausendstel eines Milligramms, bei schwingender Waage zu schätzen. Der Vorteil dieser Einrichtung liegt einerseits in der Parallaxenfreiheit und andererseits im Wegfall besonderer Beleuchtungseinrichtungen. Zur weiteren Vergrößerung der Teilstriche hat sich eine von F. EMICH empfohlene Fernrohrlupe bewährt, die vor der Waage angebracht, die Schätzung der Zehntelteilstriche wesentlich erleichtert und auch Kurzsichtigen ein entfernteres Ablesen ermöglicht. Die Bügel sind mit Aufhängevorrichtungen für die Absorptionsapparate versehen. Die Empfindlichkeitseinstellung und die Berichtigung der Nullage kann an der oben am Waagebalken angebrachten Reguliereinrichtung vorgenommen werden. Um die Empfindlichkeit (10 Skalenteile Ausschlag pro 0,1 mg), die bereits von der Fabrik eingestellt wird, unverändert zu erhalten, sind zwei Reguliergewichte angebracht, die in der richtigen Stellung fest aneinander gepreßt sind. Im Bereich von 0 bis 20 g zeigt diese Waage infolge des kurzen und massiven Balkens praktisch die selbe Empfindlichkeit. Für schwache und anormale Augen versieht KUHLMANN das Modell 19 b statt der Spiegelablesung mit einer Lupe, die im Waagengehäuse selbst, also unabhängig vom Vorderschieber angebracht ist und zur Beobachtung einer in $^1/_5$ mm geteilten Skala dient. Zur leichteren Reinigung liefert

KUHLMANN nach einem Vorschlag F. EMICHS die Waage auch mit abhebbarem Gehäuse. Wie die Abb. 2 zeigt, müssen hiezu nur fünf an der Grundplatte befestigte Schrauben gelöst werden.

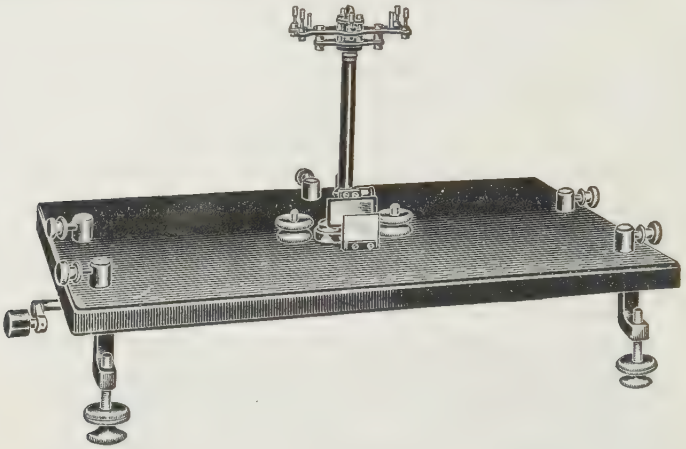


Abb. 2. KUHLMANN-Waage mit abgehobenem Gehäuse und Balken.

Die gleiche Waage mit Mikroskopablesung gibt Abb. 3 wieder. Außer einer normalen Milligrammskala zur Erleichterung der

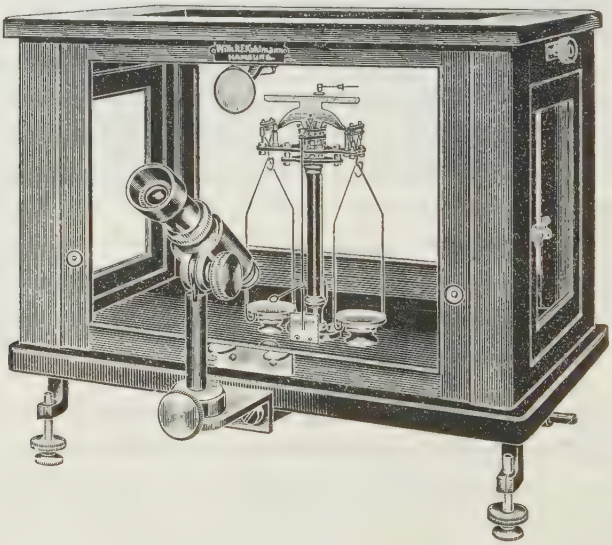


Abb. 3. Mikrochemische Waage von W. H. F. KUHLMANN mit Mikroskopablesung

Einstellung der Waage bis nahe an die Gleichgewichtslage, ist am unteren Ende der Zunge in einem rechten Winkel dazu ein Arm angebracht, der eine sehr feine in zwanzig Teile geteilte Skala von 1 mm Länge trägt. Diese Skala wird mit einem etwa zwanzigfach vergrößernden Mikroskop betrachtet. Bei schwingender Waage zieht sie am Okularfaden des Mikroskops vorüber, der hier die Stelle einer äußerst feinen Zunge vertritt und eine hohe Ablesegenauigkeit ermöglicht. Im Bestreben, die Ablesegenauigkeit zu erhöhen, haben F. Holz und W. H. F. Kuhlmann [38] die mikrochemische Waage mit einem zweiten kürzeren, für einen 0,5 mg schweren Reiter bestimmten Reiterlineal versehen. Man kann dann am großen Reiterlineal die 0,1 mg, am kleinen die 0,01 mg ablesen, während ein Skalenteil Ausschlag einem γ entspricht. Die Waage ist überdies mit einer Mikroskopablesung ausgestattet, so daß auch die Zehntel eines Teilstriches, also die Zehntelmikrogramm zu schätzen sind. Die Erbauer geben deshalb für diese Waage eine relative Genauigkeit von $5 \cdot 10^{-8}$ an. Wegen der Reiterfehler, die ja in diesem Fall verdoppelt werden, wird man diese Genauigkeit in Wahrheit niemals erreichen können! [39]

Infolge der raschen Verbreitung mikrochemischer Methoden haben sich eine Reihe von Firmen mit dem Bau von mikrochemischen Waagen beschäftigt. Abb. 4 zeigt eine einfache mikrochemische Waage der Firma Bunge (Hamburg). Die Einrichtung ist die selbe wie bei der Kuhlmann-Waage. Eine Bunge-Waage mit Mikroskopablesung bringt Abb. 5. Eine Besonderheit stellt der verhältnismäßig lange Balken (14 cm) dar, wodurch nicht nur die Ablesung der Reiterstellung erleichtert, sondern wegen der fast verdoppelten Kerbenabstände der „Längenfehler" (L. Ramberg [33]) herabgesetzt wird. Das Mikroskop ist mit dem Vorderschieber fix verbunden, bei geschlossener Waage liegt die an der Zunge der Waage befestigte, in $^1/_{10}$ mm geteilte Milchglasskala im Gesichtsfeld des Mikroskopes. Um eine seitliche Verschiebung des Fadenkreuzes, das bis auf 0,001 mm genau

[38] B. 58, 266, 961, 1924 (1925); Chem.-Ztg. 49, 916 (1925); Klin. Wochenschr. 4, 1685 (1925).

[39] Nach freundl. Mitteilung hat Kuhlmann nur versuchsweise einzelne Instrumente dieser Art gebaut.

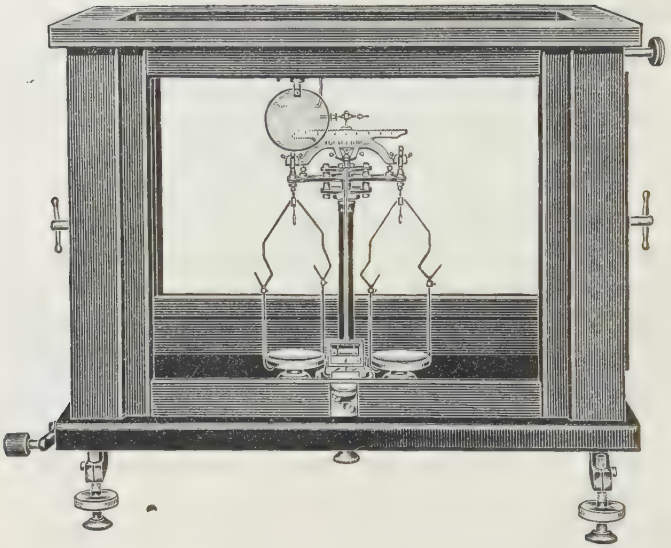


Abb. 4. Mikrochemische Waage von P. BUNGE (Modell Nr. 25 A).

eingestellt bleiben muß, zu vermeiden, sind Schienen angebracht, die den Mikroskoptubus unveränderlich in seiner Lage halten.

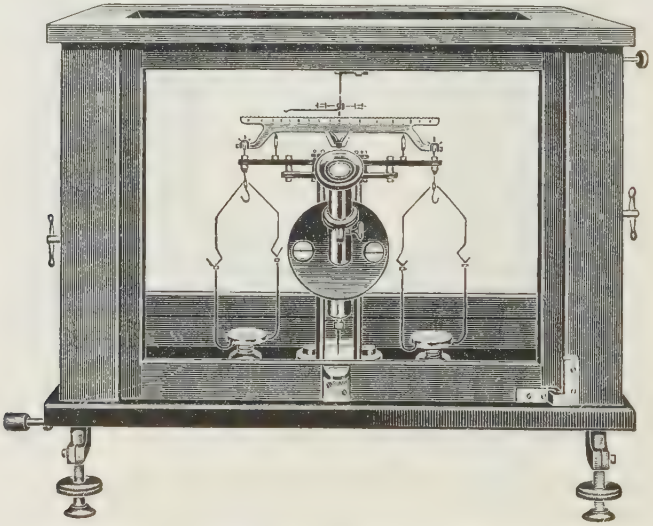


Abb. 5. Mikrochemische Waage von P. BUNGE mit Mikroskopablesung und verdoppelter Balkenlänge.

Durch das stark vergrößernde Mikroskop ließ sich die Schwingungsdauer auf sechs bis sieben Sekunden herabdrücken. Da der Schwerpunkt sehr tief verlegt ist, kann die Waage bei gleichbleibender Empfindlichkeit bis zu 30 g belastet werden. Im Mikroskop entspricht ein Teilstrich $^1/_{100}$ mg, die $^1/_{1000}$ mg lassen sich leicht schätzen. Die Waage wird auch mit zwei Reiterlinealen ausgestattet geliefert. In der kürzlich erschienenen, 4., erweiterten Auflage von F. PREGL's „Die quantitative organische Mikroanalyse" beschreibt H. ROTH [40] ein ähnliches Modell, das in

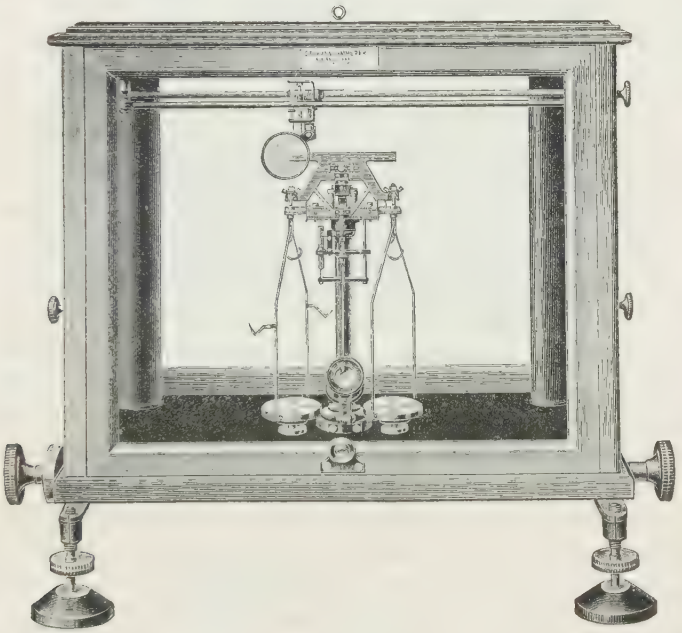


Abb. 6. Mikrochemische Waage von STARKE und KAMMERER (Welharticky und Pachner) mit Lupen-Ablesung und Zehntelmilligrammanzeiger.

einem sechseckigen Gehäuse untergebracht und mit einer Projektionsablesung versehen, von ihm lobend begutachtet wird.

Eine schön ausgeführte mikrochemische Waage bringt die Firma STARKE und KAMMERER (WELHARTICKY und PACHNER) in Wien auf den Markt (Abb. 6). Die Waage unterscheidet sich von den

[40] F. PREGL - H. ROTH, Die quantitative organische Mikroanalyse, 4., neubearbeitete u. erweiterte Auflage (Berlin 1935).

bis jetzt besprochenen durch eine Einrichtung, die es gestattet, die Empfindlichkeit der Waage in einfacher Weise zu wechseln. Durch entsprechendes Drehen des Arretierungsschlüssels wird eine Kugel in einen an der Zunge befestigten Trichter gelegt und abgehoben. Das Gewicht der Kugel und die Lage des Trichters sind so gewählt, daß die Empfindlichkeit um eine Dezimale herabgesetzt werden kann. Dadurch entfällt das Suchen der Zehntelmilligramm mit dem Reiter vollständig. Man hat nur die ganzen Milligramme aufzulegen, bestimmt dann bei der Empfindlichkeit 0,1 mg den Zeigerausschlag und weiß nun, wohin der Reiter am Reiterlineal zu stehen kommt. Hierauf schaltet man auf die normale Empfindlichkeit um und ermittelt aus dem Zeigerausschlag die 0,01 mg und die 0,001 mg. Mit dieser Einrichtung ist außer einer wesentlichen Abkürzung der Wägezeit auch eine weitgehende Schonung der Waage verbunden. Die Ablesung erfolgt mit Hilfe einer Rohrlupe, die Reiterverschiebung ist mit der üblichen Lupe zur Kontrolle des Reitersitzes versehen und besitzt außerdem eine Einrichtung, die das lästige Herabfallen des Reiters verhindert. Besonders angenehm empfindet man die Anordnung der Nullpunktseinstellung, die nicht hinten, sondern vorne am Waagebalken angebracht ist. Die Verstellung der scharfgezähnten Justierschrauben kann mittels eines mitgelieferten rechtwinkelig gebogenen Stahlstiftes mit Schneide leicht vorgenommen werden. Wir haben diese Waage seit Jahren im Institute neben den Kuhlmann-Waagen in Verwendung und konnten uns von ihrer Zuverlässigkeit und Genauigkeit überzeugen. Über seine guten Erfahrungen mit dieser Waage berichtet L. Fuchs [41]. Auch F. Pregl [17] und neuerdings J. Lindner [26] haben sich in ähnlich günstigem Sinne geäußert. Von der genannten Firma werden auch Waagen ohne den „Zehntelmilligrammanzeiger" geliefert.

Interessante Modelle mikrochemischer Waagen bringt die Firma Sartorius (Göttingen) heraus [42]. Abb. 7 gibt eine Waage dieser Firma wieder. Der 80 mm lange Balken ist aus dem leichten und gut wärmeleitenden Duraluminium gefertigt und zur weiteren Gewichtsverminderung mit Bohrlöchern versehen. Bei Auflage der

[41] Mikrochemie **10**, 45 (1925).

[42] P. A. Thiessen, Mikrochemie **2**, 1 (1924).

Gewichte wird eine gewöhnliche Millimeterskala beobachtet. Zur Bestimmung der 0,01 und 0,001 mg dient eine neue optische Ablesung, deren Ausführung aus Abb. 8 zu entnehmen ist. Der Zeiger

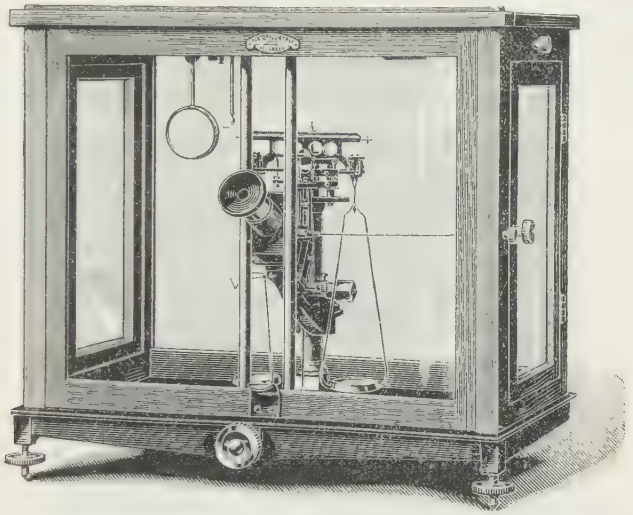


Abb. 7. Mikrochemische Waage von SARTORIUS mit Mikroskopablesung.

der Waage trägt eine optische Skala C, welche von hinten durch ein Prismensystem d beleuchtet wird. Dieses ist drehbar und er-

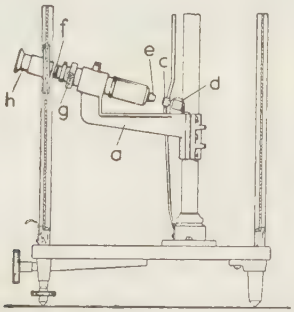


Abb. 8. Schematische Darstellung der Mikroskopablesung von SARTORIUS.

möglicht unter Tageslichtverwendung die günstigste Beleuchtung einzustellen. Am Säulenfuß ist der Fernrohrhalter a mit einer Dosenlibelle s zur Kontrolle der horizontalen Aufstellung ange-

bracht. Das Objektiv e bildet die Skala in a auf einer Strichplatte in f scharf ab. Strichmarke und Skala werden durch das mit dem Vorderschieber fix verbundene Okular k stark vergrößert beobachtet. Die Strichplatte in f kann mit Hilfe eines Verbindungsdrahtes und Rändelknopfes g von außen her (siehe Abb. 7 rechts) seitlich etwas verschoben und mit dem Nullpunkt (Mittelstrich) der Skala bei unbelasteter Waage in Übereinstimmung gebracht

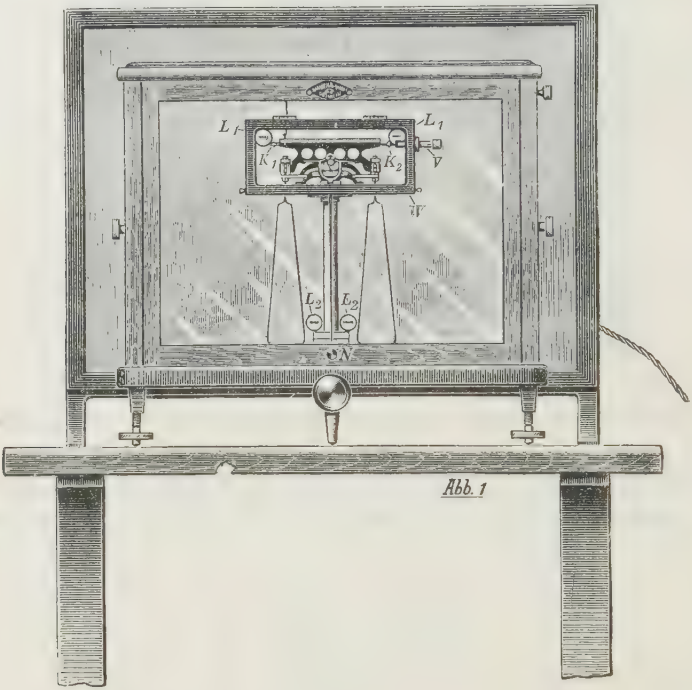


Abb. 9. Mikrochemische Waage von SARTORIUS mit Balkenschutz und neuer Beleuchtungseinrichtung (von vorne).

werden. Die Ausschläge rechts, bzw. links geben dann direkt die $^1/_{100}$ und $^1/_{1000}$ mg an, die dem Gewicht zugeschlagen oder abgezogen werden. Der Arretierungsschlüssel ist vorne unter dem Vorderschieber angebracht, eine gute Lösung im Hinblick auf die Temperaturkonstanz. Zum besseren Temperaturausgleich ist ferner die Grundplatte aus Aluminium hergestellt. Um die Temperatureinflüsse zu vermindern, werden die mikrochemischen Waagen dieser Firma auch mit einem besonderen Balkenschutz geliefert. Ein

solches Modell mit einer neuen Beleuchtungseinrichtung geben die Abb. 9 und 10 wieder. Der Balkenschutz besteht aus einem den Balken umschließenden Gehäuse aus dickem Aluminium, bei dem zur Beobachtung und Beleuchtung des Balkens die Vorder- und Hinterwand durch dickes Glas ersetzt ist. Für die Gehänge, Balkenzunge und die Reiterverschiebung sind entsprechende Ausnehmungen vorgesehen. Zur Vermeidung von Temperaturfehlern

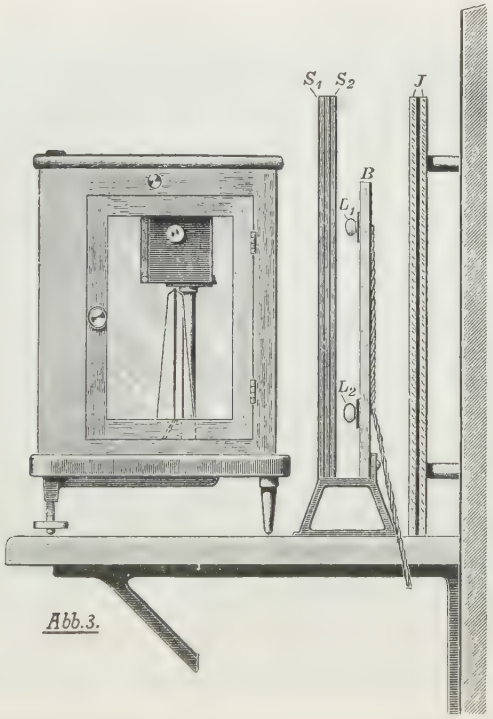


Abb. 10. Mikrochemische Waage von SARTORIUS mit Balkenschutz und neuer Beleuchtungseinrichtung (von der Seite).

soll auch die neue Schwachstrombeleuchtungsvorrichtung beitragen (Abb. 10). Sie besteht aus zwei vertikal gespannten Seidenpapierschirmen, hinter denen vier Schwachstromglühlämpchen so angebracht sind, daß je zwei den Balken und die Skala am Säulenfuß beleuchten (Abb. 9). Zum Schutz gegen Wärmestrahlen des Mauerwerkes ist zwischen Beleuchtungseinrich-

tung und Mauer ein flacher Holzkasten, der mit stark wärmeisolierendem Material, Flanell u. dgl., gefüllt wird, vorgesehen.

Eine nach den Angaben L. RAMBERG's[33] mit „Stabreitereinrichtung" (S. 269 dieses Referats) versehene SARTORIUS-Waage ist in Abb. 11 abgebildet. Die Kante des üblichen SARTORIUS-Balkens trägt 40 Kerben, in die ein 2 mg schweres Quarzstäbchen eingelegt wird. Jede zweite Kerbe ist mit den Zahlen 0,2, 0,4, 0,6 bis 4 mg versehen, sodaß die Versetzung des Reiters um eine Kerbe 0,1 mg

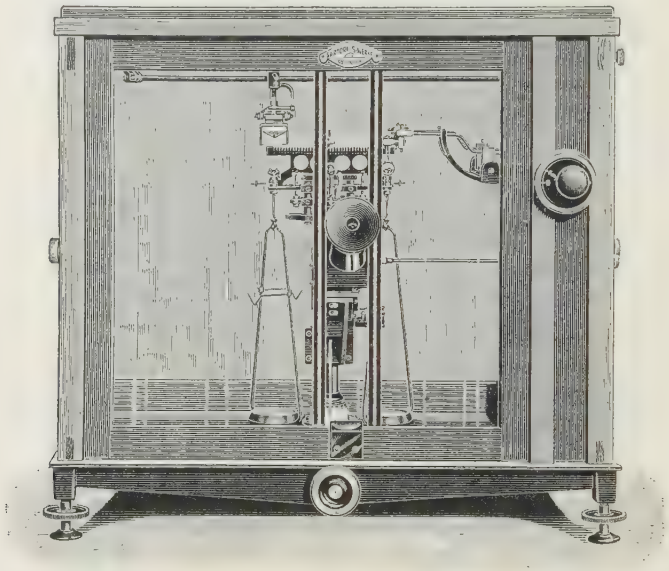


Abb. 11. Mikrochemische Waage von SARTORIUS mit Stabreitereinrichtung nach L. RAMBERG, automatischer Bruchgrammauflage und Mikroskopablesung.

entspricht. Der enge Gewichtsbereich wird durch eine automatische Gewichtsauflage auf 10 mg erhöht. Durch entsprechendes Drehen des in der Abbildung rechts sichtbaren Knopfes kann wahlweise ein Ringgewicht von 4 mg bzw. 6 mg senkrecht über der Schneide des rechten Gehänges aufgesetzt werden. Die Verwendung des Stabreiters machte eine neue Reiterverschiebung notwendig, deren Einzelheiten aus den der Veröffentlichung L. RAMBERG's entnommenen Abb. 12 und 13 (schematisch im Schnitt) ersichtlich werden. In der parallel zur Reiterbahn verschiebbaren Führungs-

hülse C kann ebenfalls von außen bedienbar, eine Stange S gehoben und gesenkt werden, die an ihrem unteren Ende einen Querteil L mit den Achsen A trägt, um welche die beiden spiegelsymmetrischen Greiforgane O und H drehbar angeordnet sind. Diese bestehen aus einem unteren rahmenförmigen durch Glasplättchen G verschlossenen Teil P und einem oberen schmalen, hörnerartig nach außen gebogenen Führungsteil H. Durch die an der Füh-

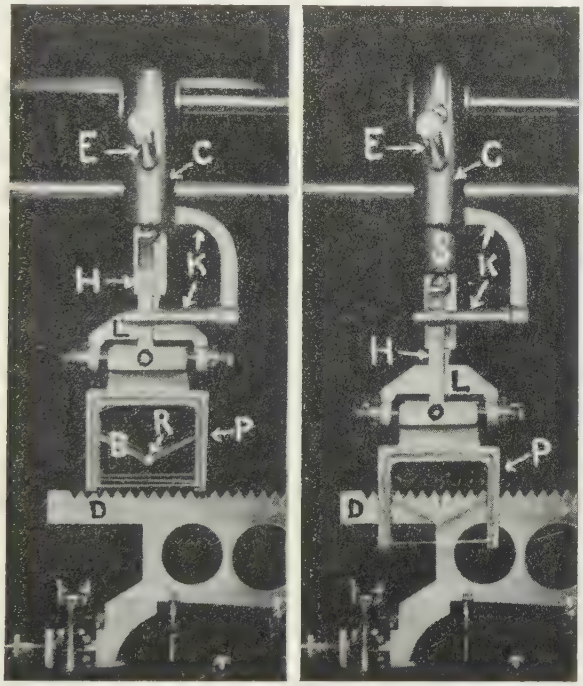


Abb. 12. Stabreiterverschiebung nach L. RAMBERG: links: Reiter abgehoben, rechts: aufgesetzt (aus Arkiv f. Kemi **11**, A, Nr. 7, S. 14, 1933).

rungshülse C fix montierten Gabel K und die an der Stange S befestigten Federn F ist die Bewegung der beiden Greiforgane so begrenzt, daß sie beim Herabsenken der Stange S auseinandergetrieben, beim Hochziehen zusammengepreßt werden. Zur Aufnahme des Stabreiters R sind an den Rahmen der Greiforgane zwei V-förmige dünne Metallbändchen B angebracht, während das seitliche „Abrutschen" des Reiters durch die oben erwähnten Glas-

plättchen G verhindert wird. Auch diese Einrichtung ist zur Erleichterung der Ablesung mit einer mitfahrenden rechteckigen Lupe (Abb. 10) versehen.

Eine mikrochemische Waage der Firma Josef Nemetz (Wien) bringt Abb. 14. An besonderen Eigenheiten ist die Art der Reiterverschiebung und die verkürzte Balkenzunge zu erwähnen. Beide Einrichtungen haben den Zweck, die Inkonstanz der Nullage durch Temperatureinflüsse herabzusetzen. Da die Reiterverschiebung unten an der linken Seite des Waagengehäuses bedient werden

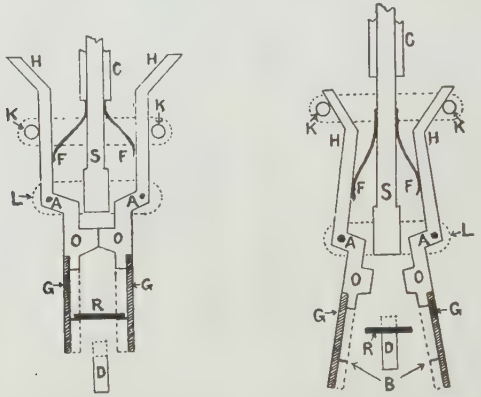


Abb. 13. Stabreiterverschiebung nach L. Ramberg schematisch im Schnitt; links: Reiter abgehoben, rechts: aufgesetzt (aus Arkiv f. Kemi **11**, A, Nr. 7, S. 15, 1933).

kann, wird zumindest die einseitige Erwärmung des Waagebalkens durch die Hand vermieden. Die nur bis zu einem Drittel der Waagensäule reichende Zunge verhindert eine Wärmeleitung von der Grundplatte her zum Waagebalken. An der Stelle der üblichen Zungenspitze befindet sich ein Elfenbeinplättchen mit Strich. Zur Ablesung der Skalenausschläge dient eine Hohlspiegeleinrichtung eigener Konstruktion. Die Arretierung A kann rechts und links bedient werden.

In neuester Zeit statten mehrere Firmen (vgl. a. S. 281 und 298 d. Ref.) ihre Instrumente auch mit Projektionsablesung aus, die im wesentlichen darauf beruht, daß das Bild einer an der Waagenzunge befestigten optischen Skala durch Linsen, Prismen oder

Spiegelsystemen auf einer mit Strichmarke versehenen Mattscheibe stark vergrößert abgebildet wird. Man kann dann die Schwingungen der Waage mit beiden Augen und auch in größerer Entfernung beobachten, was einerseits weniger ermüdend und anderer-

Abb. 14. Mikrochemische Waage von NEMETZ.

seits im Hinblick auf die Temperaturkonstanz der Waage vorteilhaft ist. Allerdings erfordern solche Einrichtungen wegen der notwendigen starken Vergrößerung und der Lichtverluste an Prismen, Spiegeln und Mattscheibe intensive Lichtquellen, deren Wärmewirkung auf die Waage durch entsprechende Kühlvorrich-

tungen vermieden werden muß. Daher wird die Beleuchtung nur während der Ablesung eingeschaltet oder auch direkt mit der Arretierung gekoppelt, sodaß beim Auslösen der Waage das Licht aufleuchtet, beim Arretieren wieder erlischt. Ein schön ausgeführtes Instrument dieser Art bringt die Firma KAISER und SIEVERS in den Handel. Wie die Abb. 15 zeigt, befindet sich die Mattscheibe in bequemer Lage etwas unterhalb der Waagenmitte. Die optische Skala ist an einer der Firma gesetzlich geschützten kurzen Zunge

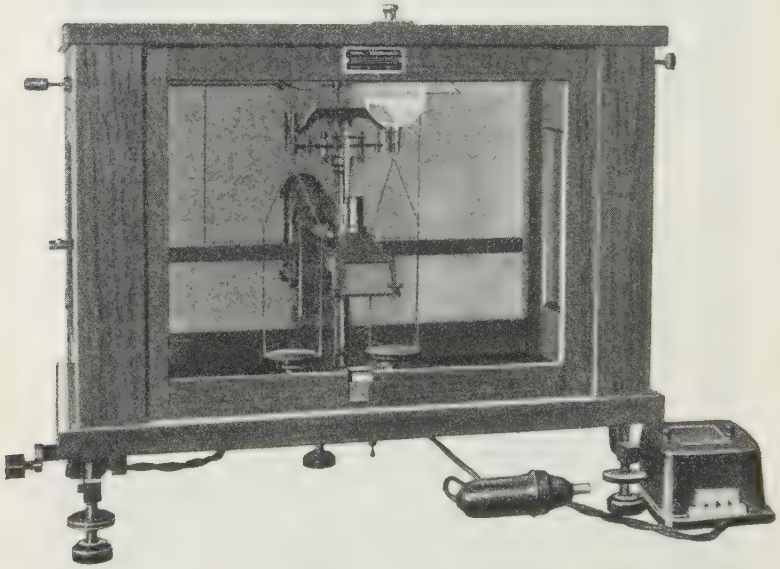


Abb. 15. Mikrochemische Waage von KAISER & SIEVERS mit Projektionsablesung.

angebracht, die, weil dem Einfluß von Erschütterungen weniger ausgesetzt, auch bei freischwingender Waage eine einwandfreie Projektion gestattet. Der 7 cm lange Balken ist nach Angabe der Firma bei konstanter Empfindlichkeit bis zu 30 g belastbar und besitzt einen Achsenschutz, der das Herabfallen der Gehänge verhindert. Zur Korrektur des Nullpunktes dient eine von außen bedienbare Gabel (Abb. 15, rechts oben), mit der die Aluminiummutter an der Fahne des Balkens verschoben werden kann. Dieses Modell wird auf Wunsch auch mit dem leichteren Dreiecksbalken

der Firma geliefert. Die Firma Becker's Sons (Brummen, Holland) versieht ihre mikrochemische Waage mit einer Schattenprojektion. Durch eine Niedervoltlampe wird der Schattenriß der feinen Zeigerspitze auf die die Skala tragende Mattscheibe projiziert. Wegen der geringeren Temperaturempfindlichkeit ist die Waage aus einem sehr leichten Gitterbalken aus Aluminium und ebensolchen Aluminiumschalen aufgebaut. Bei der üblichen Belastbarkeit von 20 g beträgt die Empfindlichkeit pro Skalenteil 5 γ, sodaß 1 γ auch bei dieser frei schwingenden Waage mit Sicherheit zu schätzen ist[43].

Die aperiodische (gedämpfte) mikrochemische Waage.

Wegen der bereits im theoretischen Teil dieses Referats erwähnten Vorteile findet die aperiodische Waage immer mehr Eingang in den mikrochemischen Laboratorien. Überall dort, wo vor allem rasches Arbeiten (Serienanalysen) erwünscht ist, wird die aperiodische Waage am Platze sein. Dies kommt auch in den Prospekten der verschiedenen Waagenfirmen zum Ausdruck, die sich durch Neukonstruktionen bemühen, das höchste Maß an Zeitgewinn und Bequemlichkeit bei zufriedenstellender Zuverlässigkeit und Genauigkeit zu erzielen. Moderne Ablesevorrichtungen im Verein mit Einrichtungen zum automatischen Auflegen der Bruchgrammgewichte sind die wesentlichsten hiefür angewendeten Mittel.

Auf einfache Weise hat W. H. F. Kuhlmann die Frage der Dämpfung gelöst. Er stattet seine Waagen mit einer mechanisch wirkenden Reibungsdämpfung aus, die in Abb. 16 im Schema wiedergegeben ist. Der um C drehbare und durch ein Reguliergewicht M beschwerte Bremsbalken B preßt mit einem polierten Achatstein A auf die genau in der verlängerten Mittelachse des Waagebalkens befindliche Trommel T. Durch die Reibung von A auf T kommt die schwingende Waage rasch zur Ruhe. Die Gabel D und das Hebelsystem H ermöglichen es, durch einfaches Heben des außerhalb der Waage hängenden Gewichtes G die Dämp-

[43] In letzter Zeit beschäftigten sich auch mehrere amerikanische Firmen mit dem Bau mikrochemischer Waagen. Es seien hier die Firmen Becker (New York), Ainsworth & Sons (Denver, Colorado) und Eimer & Amend (New York) genannt.

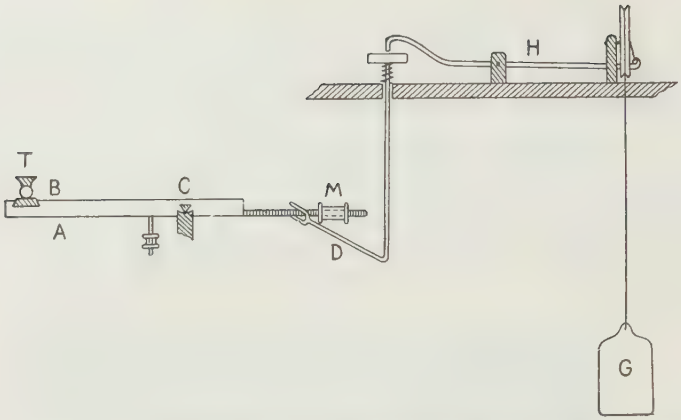


Abb. 16. Schematische Darstellung der Bremshebel-Dämpfung von KUHLMANN.

fung auszuschalten und die wahre Ruhelage an der ungedämpften Waage abzulesen. Ein mit dieser ausrückbaren Dämpfung verschenes Modell bringt Abb. 17. Der Bremsbalken ist oben rechts

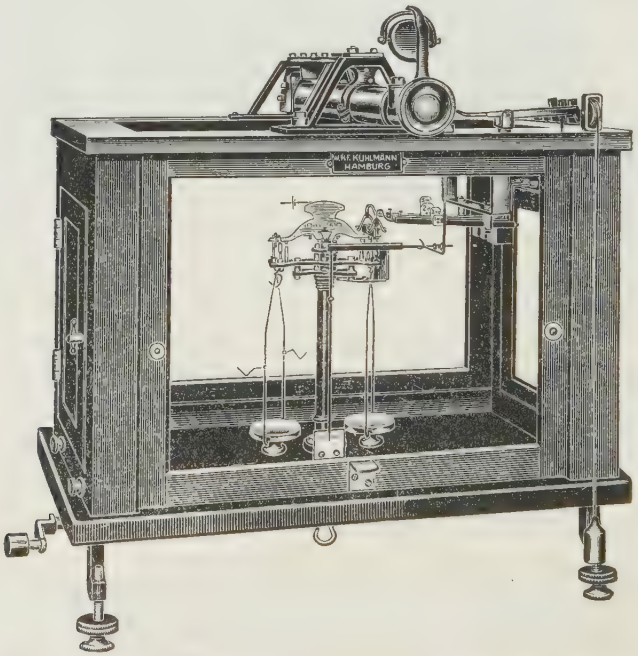


Abb. 17. Mikrochemische Waage von W. H. F. KUHLMANN mit Bremshebel-Dämpfung, Kollimationsfernrohrablesung und Bruchgrammauflage.

in der Höhe des Waagebalkens angebracht. Das Reiterlineal ist durch eine von außen bedienbare Bruchgrammauflage ersetzt, die Reiter von 5, 2, 2 und 1 mg Gewicht oberhalb der rechten Endschneide aufzusetzen erlaubt. Die Bezeichnung der aufgelegten Reiter wird gleichzeitig an den Hebeln sichtbar. Zur Bestimmung der letzten Dezimalen dient die moderne Kollimationsfernrohrablesung, die oben in der Mitte des Gehäuses befestigt ist. Sie stellt eine von E. ABBE und P. BUNGE[44] abgeänderte GAUSS-POGGENDORFERsche Spiegelablesung dar, bei der die Lichtwege durch Verwendung von Prismen und Hohlspiegel soweit verkürzt sind, daß das Fernrohr direkt am Gehäuse montiert werden kann. Trotzdem ist durch den

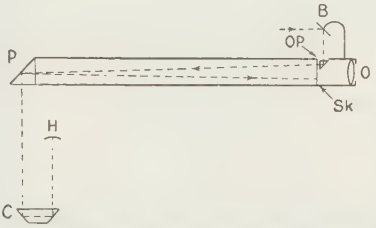


Abb. 18. Strahlengang der Kollimations-Fernrohrablesung nach ABBE-BUNGE.

Hohlspiegel immer noch eine Vergrößerung der Teilstriche bis auf das 4000fache möglich. Da die Beobachtung nahe am Okular erfolgen muß, bleiben solche Einrichtungen im Hinblick auf die Temperaturkonstanz auf aperiodische Waagen, die eine kurze Beobachtungszeit erfordern, beschränkt. Der Strahlengang wird aus Abb. 18 ersichtlich. Das Licht tritt durch den Beleuchtungsspiegel B in den Tubus ein, wird durch das kleine Prisma OP im Okular gebrochen und beleuchtet eine Strichmarke S. Das Licht dieser Strichmarke wird an der Hypotenuse von P gebrochen, tritt in das Waagengehäuse ein, durchläuft das Doppelprisma D am Säulenfuß und trifft dann das Hohlspiegelchen H am Waagebalken, das die Schwingungen der Waage mitmacht. Auf demselben Wege wird die Strichmarke ins Okular zurückprojiziert und coinzidiert mit der feinen Glasskala Sk, welche die halbe Fokusebene des Okulars bedeckt. Wenn man durch das Okular blickt, sieht man

[44] P. BUNGE, Beschreibung der Präcisionswaagen, 1884, S. 15 ff.

nun die beleuchtete schwarze Strichmarke auf der Skala wandern. Diese ist in 100 Teile geteilt, ein Teilstrich entspricht 0,01 mg, während die 0,001 mg geschätzt werden.

Die Arbeitsweise ist bei dieser Waage sehr einfach. Man stellt durch Auflegen der Tara bzw. Gewichte und der von außen auflegbaren Milligrammgewichte bei freischwingender Waage das Gleichgewicht bis auf 0,1 mg genau fest, wobei der Zeigerausschlag an der gewöhnlichen Millimeterskala beobachtet wird. Ein Teilstrich entspricht dort 0,1 mg. Dann arretiert man die Waage, läßt den Bremshebel durch Freihängenlassen des Gewichtes G wirken und löst die Waage aus. Nachdem sie sich beruhigt hat,

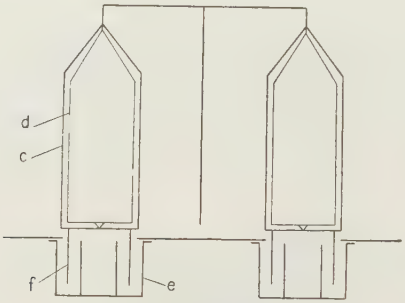


Abb. 19. Schematische Darstellung der Luftdämpfung nach P. Curie.

schaltet man durch Heben des Gewichtes G die Dämpfung aus und beobachtet im Fernrohr die Ruhelage, die sich endgültig bei ungedämpfter Waage eingestellt hat (vgl. F. Pregl[17], S. 20 ff.). Dieselbe Waage wird von der Firma ohne Milligrammauflage mit gewöhnlichem Reiterlineal und 5 mg Reiter geliefert. Wie noch erwähnt sei, läßt sich der Vorderschieber unabhängig von der Ablesevorrichtung in die Höhe schieben.

Von den Firmen Bunge (Hamburg), Kaiser & Sievers (Hamburg), Sartorius (Göttingen), Becker's Sons (Brummen) und anderen wird zur Dämpfung ihrer Waagen die bereits erwähnte, von P. Curie[45] ersonnene Luftdämpfung verwendet, die schematisch Abb. 19 wiedergibt. An den beiderseitigen Gehängen d ist ein zweiter Bügel c angebracht, der den aus konzentrischen Blechringen (wegen des leichteren Gewichtes heute aus Aluminium hergestellt)

[45] Compt. rend. Acad. Sciences **108**, 663 (1890).

bestehenden Dämpfungstopf f trägt. Dieser spielt in ähnlich gebauten Dämpfertöpfen e, welche unter der Grundplatte befestigt sind. Die Luft in den Zwischenräumen wird bei den Schwingungen der Waage blasebalgartig gepreßt, so daß die Ruhelage bereits nach zwei bis drei Schwingungen eintritt. Diese CURIE'sche Anordnung der Dämpfung führt die Firma BUNGE auch heute noch aus. Abb. 20 zeigt eine aperiodische Waage dieser Firma. Sie ist für 30 g Belastung gebaut, mit seitlich angeordneter Kollimationsfernrohrablesung versehen und gewährt eine Empfindlichkeit von 0,01 mg

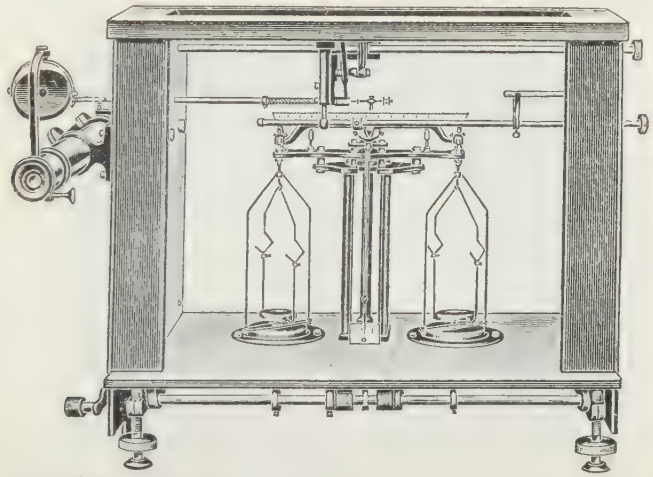


Abb. 20. Aperiodische Waage von P. BUNGE mit Kollimationsfernrohr-Ablesung.

pro Skalenteil des Fernrohres. Die Mikrogramme können geschätzt werden. Die Dämpferglocken an der Grundplatte des aus Aluminium bestehenden Gehäuses sind durch staubsichere Deckel vor verschüttetem Wägegut geschützt. Voraussetzung für einwandfreies Funktionieren ist die vollkommene Horizontalstellung der Waage, um das Streifen der beiden Dämpfungsglocken sicher zu vermeiden. Die Nullpunktseinstellung kann hier von links außen mit einer Gabel, die ein Regulierschräubchen aus Aluminium faßt, vorgenommen werden. Außerdem ist diese Waage mit einem Achsenschutz versehen, der das Herabfallen der Gehänge verhindert. Die Waage wurde kürzlich von M. FURTER[22] auf Grund weitgehender Erfahrungen glänzend beurteilt.

Die ursprüngliche Anordnung der CURIE'schen Luftdämpfung

hat auch die Firma C. LONGUE (Paris) beibehalten, deren aperiodische Waage bereits im Jahre 1923 in der französischen Übersetzung von PREGLS Lehrbuch [46] lobend hervorgehoben worden ist. Eine Besonderheit stellt die Anordnung der Mikroskopablesung dar. Ein zweiter Zeiger ist senkrecht über der Mittelschneide nach oben geführt und trägt an Stelle der Spitze eine äußerst feingeteilte Skala, die von hinten mit einem drehbaren Spiegel beleuchtet wird. Die Skala ist in tausend Teile geteilt und gibt bei einem Bereich von 10 mg die vollen, $^1/_{10}$ und $^1/_{100}$ Milligramme in ganzen Teilstrichen wieder, während die $^1/_{1000}$ mg bei der starken Vergrö-

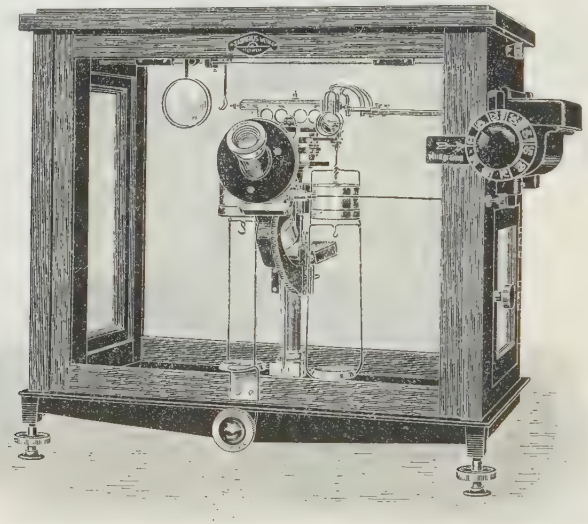


Abb. 21. Aperiodische Waage von SARTORIUS mit Mikroskopablesung und Bruchgrammauflage.

ßerung des mit Fadenstrich versehenen Mikroskopes durch Schätzung ermittelt werden. Dadurch kann das Reiterlineal entfallen und der Balken in leichter Dreieckskonstruktion ausgeführt werden. Arbeitet man mit Taren, so benötigt man in den meisten Fällen keine Gewichte. Man liest das Gewicht direkt aus dem Ausschlag ab.

Um die Reibung der beiden Dämpfungsglocken gegeneinander möglichst auszuschließen, bringt die Firma SARTORIUS die Dämp-

[46] PREGL-WELTER, La Mikro-Analyse Organique Quantitative (Paris 1923).

fung oben am Gehänge an. Die feststehende Dämpferglocke wird an der Waagensäule befestigt. Es entfällt dann auch der nicht ganz bequeme zweite Bügel (Abb. 21). Diese Anordnung bedingt eine geänderte Form der Gehänge. Außer der bereits erwähnten optischen Ablesung dieser Firma besitzt die Waage eine automatische Bruchgrammauflage eigener Konstruktion. Durch Drehen der rechts angebrachten Scheibe werden nacheinander 9 Ringreiter zu 10 mg vertikal über der linken Endschneide aufgelegt, also im ganzen 90 mg. Die letzten 10 mg sind durch den 5 mg-

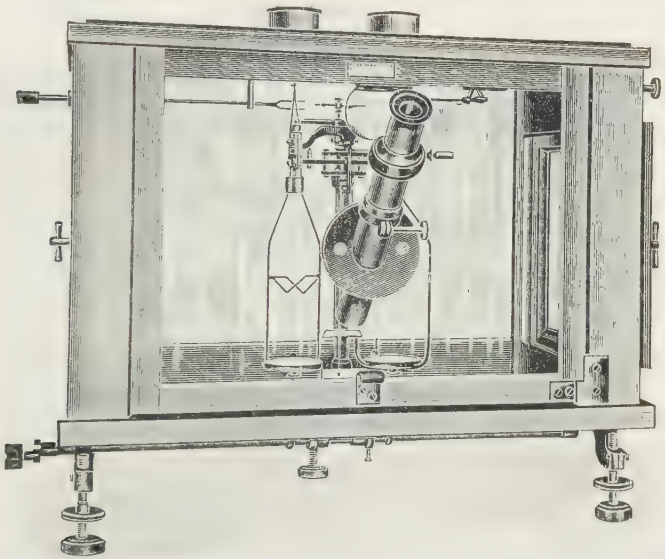


Abb. 22. Aperiodische Waage von KAISER und SIEVERS.

Reiter gegeben. Die $^1/_{100}$ und $^1/_{1000}$ mg werden aus dem Zeigerausschlag im Mikroskop ermittelt.

Die Firma KAISER & SIEVERS verlegt die Dämpfungsglocken an die Decke des Waagengehäuses. Abb. 22 zeigt die Anordnung der Dämpfung an einer mikrochemischen Waage für 30 g Belastung. Die einfache Ausschaltung der Dämpfung und die Möglichkeit des Gebrauches der Waage in ungedämpftem Zustand erweitern ihren Anwendungsbereich. An Stelle der mit Fadenstrichkorrektur versehenen Mikroskopablesung stattet die Firma

ihre Waage auch mit Projektionsablesung (vgl. S. 290 d. Ref.) und einem neuen Bruchgrammtransporteur aus.

Die halbmikrochemische Waage.

Es ist einleuchtend, daß für das Halbmikroverfahren, also bei einem Materialverbrauch von mehreren Hundertstel, bzw. 0,1 g jede der vorbesprochenen mikrochemischen Waagen Verwendung

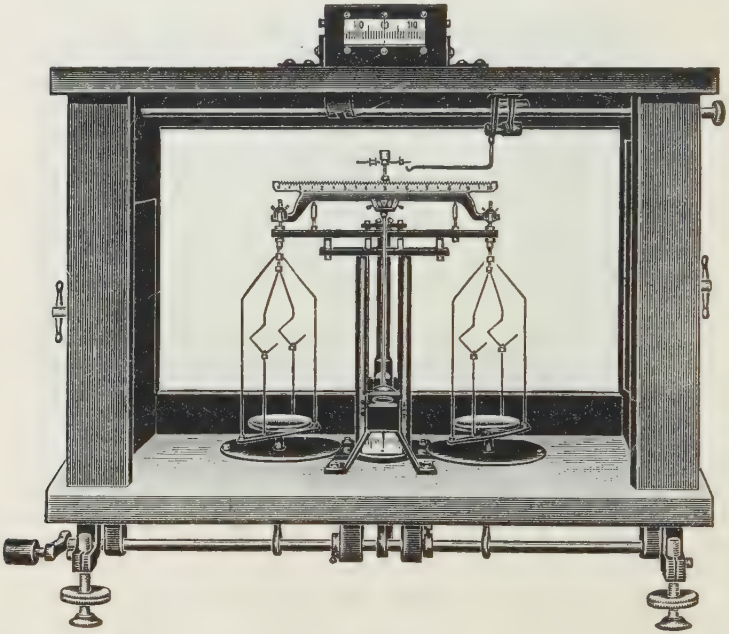


Abb. 23. Halbmikrochemische Waage von P. BUNGE mit Projektionsablesung.

finden kann. Ebenso können auch die Analysenwaagen mit einer Empfindlichkeit von 0,1 mg pro Teilstrich, bei denen die $^1/_{10}$ Teilstriche, also $^1/_{100}$ mg noch mit Sicherheit geschätzt werden können, benützt werden. Analysenwaagen solcher Empfindlichkeit befinden sich heute auf dem Markte, wobei hauptsächlich durch die Anwendung kurzarmiger Balkenkonstruktionen, durch sorgfältige Ausführung von Arretierung, Schneiden und Ablesevorrichtungen

die erforderliche Genauigkeit erzielt wird [46]. Von einzelnen Firmen werden jedoch auch für diesen Zweck eigene Waagen gebaut, die im wesentlichen den üblichen mikrochemischen Waagen gleichgehalten, aber mit besonders bequemen Ablesevorrichtungen versehen sind. In Abb. 23 bringen wir als Beispiel eine aperiodische Semimikrowaage der Firma BUNGE (Hamburg) mit Projektions-

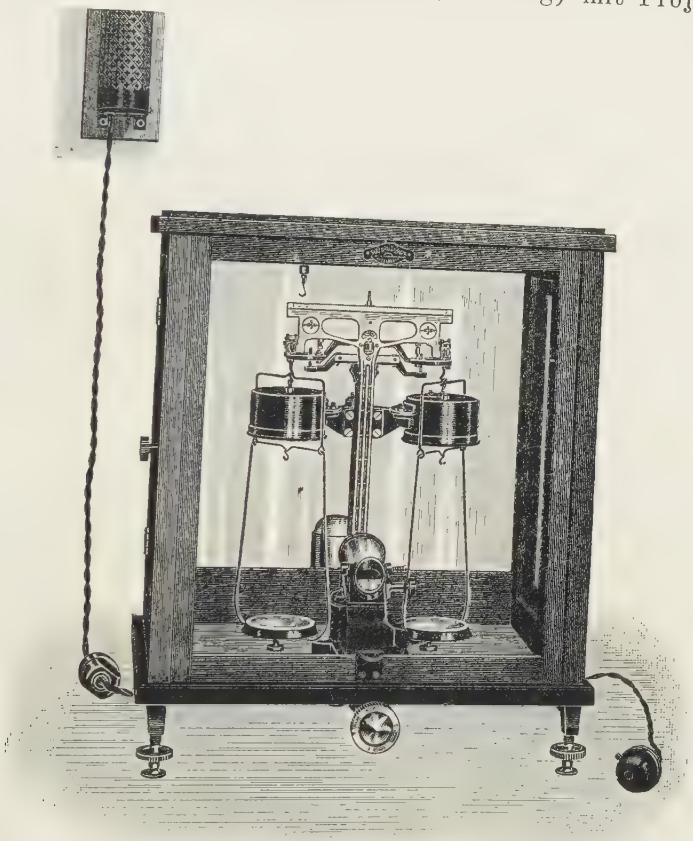


Abb. 24. Halbmikrochemische Waage von SARTORIUS mit Luftdämpfung und Projektionsablesung.

[46] Nach Mitteilung von W. K. F. KUHLMANN wird für die bei Geh. Rat Prof. Dr. WIELAND in München ausgearbeitete Halbmikromethode die Analysenwaage Nr. 1 und auch die als Schnellwaage bezeichnete Analysenwaage 4 a der Firma KUHLMANN verwendet. Es ließ sich tatsächlich mit diesen 200 g Waagen eine Genauigkeit von ± 0,01 mg erreichen.

ablesung, die oberhalb des Gehäuses in Augenhöhe des Wägenden angebracht ist. Die projizierte Skala ist zu beiden Seiten des Nullpunktes mit hundert Teilstrichen versehen. Ein Teilstrich entspricht $^1/_{10}$ mg, die $^1/_{10}$ Teilstriche werden geschätzt. Die Waage wird für 30 g und für 50 g Belastung bei gleichbleibender Empfindlichkeit gebaut.

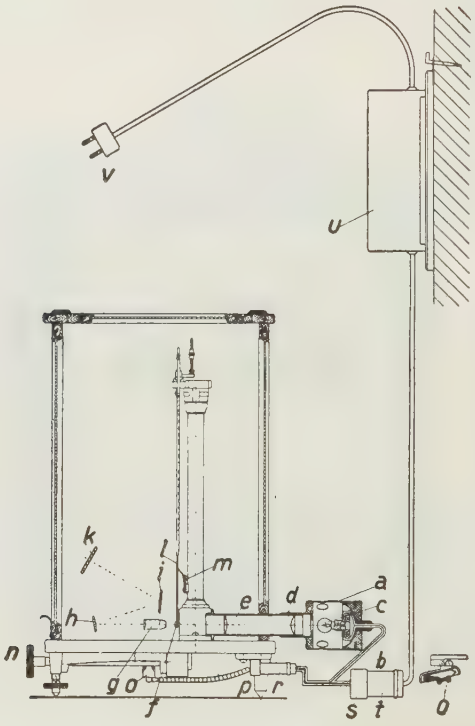


Abb. 25. Schematische Darstellung der Projektionsablesung von SARTORIUS.

Auch die Firma SARTORIUS (Göttingen) bringt neuestens eine für das Halbmikroverfahren geeignete Waage in den Handel (Abb. 24). Die Waage besitzt bei einer Balkenlänge von 140 mm und einer Belastbarkeit bis 100 g eine Empfindlichkeit von 0,1 mg. Die $^1/_{100}$ mg sind durch Schätzung noch reproduzierbar. Die Projektionsablesung befindet sich bei diesem Modell am Säulenfuß der Waage. Ihre Konstruktion geht aus Abb. 25 hervor.

Als Lichtquelle dient eine Spezialglühbirne c, die außerhalb etwa in Höhe der Grundplatte montiert ist und zur Kühlung mit einem kleinen Schornstein mit Zuglöchern umgeben ist. Ihr Licht fällt durch ein Kondensorsystem und den durchbrochenen Säulenfuß auf eine Mikroglasskala f an der Waagenzunge. Deren Bild wird durch das Objektiv g vergrößert und durch die Spiegel h und i auf die Mattscheibe k projiziert. Beim Auslösen der Arretierung leuchtet die Lampe auf und erlischt beim Arretieren wieder.

Zum Schlusse des Kapitels über gleicharmige Waagen vom Typus der feinen Probierwaagen sei noch auf den Nutzen der sogenannten „Vorwaagen" hingewiesen, die hier als wertvolles Zugehör zur mikrochemischen Waage erwähnt werden sollen. Sie ermöglichen nicht nur eine weitgehende Schonung der Schneiden, sondern kürzen und vereinfachen auch das Wägeverfahren. Solche Vorwaagen werden von verschiedenen Firmen, z. B. STARKE & KAMMERER, SARTORIUS, BUNGE u. a. m. hergestellt, die meistens nach dem Prinzip der Neigungswaage gebaut sind und eine Genauigkeit von 0,1 bis 0,01 g aufweisen.

B. *Instrumente vom Typus der* STEELE *und* GRANT-*Waage* (Vakuumwaagen) [47].

Schon seit langem sind Waagen bekannt, die infolge leichter Balkenkonstruktionen, unter Verwendung von Quarz als Balkenmaterial, eine so hohe Empfindlichkeit zeigen, daß eine Wägegenauigkeit bis 10^{-9} erreicht werden kann. Es ist dies der zehntausendste Teil eines nur noch unter dem Mikroskope zu behandelnden Gewichtes. Solche Instrumente sind größtenteils im Handel nicht erhältlich und wurden zumeist von den Forschern selbst für einen bestimmten Zweck gebaut. Abgesehen von der geringen Belastbarkeit, die nur Bruchteile eines Grammes beträgt, sind solche Waagen, der schwierigen Behandlung wegen, nur für einfache Bestimmungen geeignet. Schneiden werden in wenigen Fällen und da nur für die Mittelachse verwendet. Sie sind wegen der geringeren Reibung und der einfacheren Konstruktion durch Spitzen

[47] Für diese und die folgenden Ausführungen wurde vielfach auch die ausführliche Zusammenstellung F. EMICH's: „Einrichtung und Gebrauch der zu chemischen Zwecken verwendbaren Mikrowaagen" in ABDERHALDEN's Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden (siehe Fußnote 37) mitbenützt.

aus hartem Material (Stahl, Karborund) und durch Biegungs-, Torsions- oder Abwicklungsgelenke ersetzt.

Da die üblichen Wägemethoden nur bis etwa 10^{-7} g anwendbar sind, mußten neue Wägeprinzipien eingeführt werden. Ein solches stellt die Änderung der Luftdichte im Waagegehäuse dar, das erstmalig von D. Steele und Kerr Grant [48] im W. Ramsay'schen Institut zur Feststellung der Gewichtsänderung radioaktiver Substanzen angewendet worden ist. Da noch eine Reihe anderer Waagen auf diesem Wägeprinzip beruhen, soll es hier kurz erläutert werden. Hängt man an die eine Seite des Waagebalkens eine Quarzkugel mit genau bekanntem Luftinhalt, so bleibt die Waage in Ruhe, wenn die Luftdichte im Kugelinneren und im Waagengehäuse gleich ist, d. h. wenn die Luft beiderseits unter gleichem Druck und gleicher Temperatur steht. Setzt man nun durch Evakuieren des Waagengehäuses die Luftdichte herab, so nimmt die Kugel an Gewicht zu, und zwar umso mehr, je mehr evakuiert wird. Sie stellt demnach ein Gewicht dar, das sich innerhalb kleinster Beträge ändern läßt. Konstante Temperatur vorausgesetzt, kann man aus dem vom Manometer abgelesenen Druck ihr Gewicht berechnen und die Genauigkeit der Wägung hängt letzten Endes, wenigstens theoretisch, nur von der Möglichkeit der genauen Ablesung dieses Druckes ab. Bei dem hochempfindlichen Modell A von D. Steele und Kerr Grant hatte die Quarzkugel ein Volumen von 0,00865 cm^3, und da sie bei 23° und 759 mm Druck mit Luft gefüllt worden war, ein Luftgewicht von 0,01012 mg. Das Manometer konnte bis auf 0,1 mm genau abgelesen werden, welcher Druckänderung eine Genauigkeit von $1{,}3 \cdot 10^{-6}$ mg entsprach. Tatsächlich wurde unter Berücksichtigung der Fehlerquellen eine solche von ca. $4 \cdot 10^{-6}$ (0,004 γ) erreicht.

Als Balkenmaterial verwendeten D. Steele und Kerr Grant Quarz, der ob seiner Vorzüge für hochempfindliche Waagen vielfach Anwendung gefunden hat. Er ist sehr leicht, chemisch schwer angreifbar, nur schwach hygroskopisch und okludiert keine Gase. Außerdem besitzt er einen geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und läßt sich verhältnismäßig leicht mit der Knallgasflamme bearbeiten. Die glatte Oberfläche ist leicht zu reinigen.

[48] Proc. Roy. Soc. London A **82**, 580 (1909).

Als Nachteile stehen dem gegenüber seine geringe Wärmeleitfähigkeit, so daß sich Temperaturdifferenzen nur langsam ausgleichen, und die Eigenschaft, leicht elektrisch zu werden. Diesen letzteren Übelstand haben D. Steele und Kerr Grant mit etwas im Waagengehäuse aufbewahrten Uranoxyd behoben. Etwas schwieriger war die Forderung nach vollkommener Homogenität des Quarzes zu erfüllen. Er enthält immer kleine Luftbläschen, die ebenfalls als Gewichte wirken und Nullpunktsschwankungen hervorrufen. Um diesen Fehler möglichst klein zu halten, wurden alle Teile aus einem einzigen Quarzstab gefertigt. Die Ausführung der Waage gibt Abb. 26 wieder. Der aus Quarzstäbchen aufge-

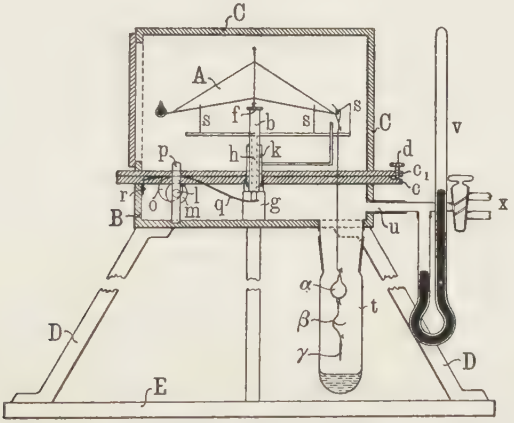


Abb. 26. Mikrowaage von Steele und Grant (aus Mitt. d. Techn. Versuchsamtes, Wien, Bd. V, 1916).

baute Balken der Type A besitzt bei einer Länge von 10,2 cm ein Gewicht von nur 0,177 g. Die Schwingungsdauer beträgt 35 Sekunden. Durch die doppelte Dreiecksform ist die notwendige Starrheit und eine günstige Schwerpunktslage erreicht. Das Mittelstäbchen trägt eine äußerst feine, nur 1 mm lange Quarzschneide, die auf einem feinpolierten Quarzplättchen spielt. Außerdem ist eine einfache Arretierungsvorrichtung zur Schonung der Schneide bei Nichtgebrauch der Waage vorhanden. Am linken Ende des Waagebalkens ist ein Gegengewicht, das alle vorkommenden Belastungen äquilibriert, am rechten Ende die luftgefüllte Quarz-

kugel, das Arbeitsschälchen und ein Ausgleichsgewicht angebracht. Eine eigene Balkenzunge fehlt; sie ist durch eine Spiegelablesung, bestehend aus einem seitlich in der Ebene der Mittelachse angeschmolzenen Quarzhohlspiegelchen (4 cm Durchmesser und 25 cm Brennweite) ersetzt. Dem Spiegelchen gegenüber befindet sich noch ein Quarzstäbchen, das einerseits als Gegengewicht für den Spiegel und andererseits zur Schwerpunktverlegung dient. Zur Nullpunktsregulierung ist überdies gegen das linke Ende des Balkens zu ein Quarzstäbchen angebracht. Die Schwerpunktsverlegung, bzw. Nullpunktsverschiebung geschieht durch mehr oder weniger langes Erhitzen der beiden Quarzstäbchen mit der Knallgasflamme. Das aus 3 mm starkem Messing gefertigte Gehäuse besteht aus zwei Teilen, die mit einem 1,5 cm breiten und eben geschliffenen Rand luftdicht aufeinander gepaßt sind. Die rechte Seitenwand ist für die Ablesung durch eine Spiegelglasscheibe ersetzt. Auf das Spiegelchen wird das Bild eines NERNST-Stiftes projiziert, dessen Schwingungen mit Skala und Fernrohr beobachtet werden. Um die durch den NERNST-Stift verursachte Erwärmung der Waage möglichst zu vermeiden, wird die Lichtquelle nur so lange als unbedingt nötig wirken gelassen, sonst aber durch einen doppelten Asbestschirm verdeckt. Seitlich vom Gehäuse sieht man das Manometer mit Doppelweghahn, durch welchen man das Gehäuse evakuieren, bzw. mit durch Watte filtrierter Luft füllen kann. Der Luftdruck wird am Manometer mittels eines Kathetometers auf 0,1 mm genau gemessen.

Das Gehänge besteht aus einem Quarzfaden, der einfach an das Balkenende angeschmolzen wird (Biegungsgelenk). Es reicht in eine durch Schliff luftdicht anzubringende Eprouvette, in der sich als Trocknungsmittel Chlorcalzium befindet. Man kann die Waage also durch einfaches Abheben der Eprouvette bedienen.

Der Wägevorgang gestaltet sich wie folgt: Wenn das Gewicht des Wägegutes das der Luft in der Quarzkugel nicht übersteigt, so wird das Arbeitsschälchen durch Ermittlung des erforderlichen Druckes auf den Nullpunkt der Skala eingestellt, hierauf das Wägegut auf das Schälchen gebracht und der Druck wieder so lange verändert, bis die Waage zum zweitenmal auf den Nullpunkt einspielt. Ist W das Gewicht der Luft, eingefüllt beim Druck P, und P_1 die ermittelte Druckdifferenz zwischen den beiden Wägun-

gen, so beträgt das Gewicht des Wägegutes $\frac{W \cdot P_1}{P}$. Ist das Gewicht des Wägegutes größer als W, so muß man sich eine Anzahl von Ausgleichsgewichten herstellen, die leichter als W sind.

D. Steele und Kerr Grant haben neben dem besprochenen Modell A ein zweites, weniger empfindliches Modell mit der absoluten $1 \cdot 10^{-4}$ mg (0,1 μg) und einer Gesamtbelastbarkeit von 0,2 g gebaut. Es unterscheidet sich vom ersteren durch die kräftigere Ausführung des Balkens, außerdem ist die einfache Mittelschneide durch zwei kürzere Schneiden ersetzt. Diese Type B wurde in neuerer Zeit von E. J. Hartung [49] zum Studium der Lichtreaktion auf Halogensilber und zu mikroanalytischen Arbeiten verwendet [50]. Es werden eine Reihe von Beobachtungen über die durch die Schneide, Aufhängevorrichtung (Biegungsgelenk), Temperaturschwankungen etc. verursachten Fehlerquellen mitgeteilt [51]. Zur Verbindung von Vakuumpumpe und Waage wurden beispielsweise federnde Glaskapillaren benutzt, um Erschütterungen von der Waage fernzuhalten. Die Waage hatte eine Schwingungsdauer von 33 Sekunden und war für eine Maximalbelastung von 43 mg gebaut. Die absolute Genauigkeit betrug $4 \cdot 10^{-5}$ mg (0,04 γ).

Zur Atomgewichtsbestimmung des Radiums diente R. Whytlaw Gray und W. Ramsay [52] eine modifizierte Steele und Grant-Waage. Da für ihre Zwecke eine höhere Belastbarkeit erwünscht war, wurde eine aus drei Dreiecken aufgebaute Balkenkonstruktion gewählt, die ähnlich der Type von D. Steele und Kerr Grant auf zwei Quarzschneiden ruhte. Um Temperaturschwankungen beim Füllen und Auspumpen des Gehäuses möglichst auszuschalten, wurden die Wägungen nur bei niederen Drucken vorgenommen, wodurch allerdings der Wägebereich mit der Quarzkugel wesentlich eingeschränkt ist. Es war daher ein Gewichtsatz aus Quarzstäbchen notwendig. Als Auflage für die Gewichte und Stäbchen diente ein Gestell aus Quarzstäbchen, das in den als Gehänge dienenden Quarzfaden eingehängt werden konnte.

[49] Transact. Chem. Soc. **121**, 682 (1922).
[50] Rep. Assoc. Advancement Science **17**, 214 (1924).
[51] Philos. Mag. **43**, Ser. 6, 1056 (1922).
[52] Proc. Roy. Soc. London **86** (A), 270 (1912).

Bei einem Fassungsraum der Quarzkugel E von 158,04 mm³ mit einem Luftgewicht von 0,1937 mg (bei 15° und 760 mm Druck) konnte durch eine Druckänderung von 1 mm eine Gewichtsänderung von 0,255 γ erzielt werden. Bei der Wägung wurde die Substitutionsmethode angewendet. Die kleinste, mit Sicherheit feststellbare Gewichtsmenge war 0,014 γ.

Die Verwendung von Schneiden bietet bei Waagen höchster Empfindlichkeit ziemliche technische Schwierigkeiten. Die Waage von G. Steele und Kerr Grant hatte deshalb nur eine, bzw. zwei Schneiden, während die Endachsen durch angeschmolzene dünne Quarzfäden, also durch einfache elastische Biegungsgelenke gebildet wurden. Wilhelm Weber[53] war wohl der erste, der die Schneiden durch elastische Gelenke ersetzte und gleichzeitig die Voraussetzungen für ihre Anwendbarkeit schuf. Für Waagen mit großer Belastung verwendete er Stahlfedern, an denen der Balken und die Gehänge befestigt waren. Im Vergleich zur hohen Belastbarkeit kommt der inneren Reibung der Feder, welche der Biegung und damit dem Gewicht entgegen wirkt, keine Bedeutung zu. Bei Mikrowaagen werden sehr dünne Drähte oder Quarzfäden verwendet. Auch der Gedanke des Abwicklungsgelenkes, das zur Gruppe der Biegungsgelenke gezählt werden darf, stammt von W. Weber. Bei diesem sind die Achsen durch Zylinder ersetzt, um welche je zwei Fäden (Seide oder Draht) im gleichen Sinn gewickelt werden. Bei einer Drehung des Balkens wickeln sich die Fäden um den Zylinder auf oder ab. Man bekommt auf diese Weise ein System mit äußerst geringer Reibung.

Wie nützlich das Weber'sche Prinzip beim Bau hochempfindlicher Mikrowaagen sein kann, zeigt das im Institut von Prof. Benedicks (Stockholm) von H. Pettersson[54] gebaute Instrument, welches bei einer Belastbarkeit bis zu einem Viertelgramm die hohe absolute Genauigkeit von $2{,}5 \cdot 10^{-9}$ g (0,0025 γ) aufwies! Die nach dem Prinzip von D. Steele und Kerr Grant arbeitende Waage war für physikalische Messungen bestimmt, die ein radikales Erhitzen und Abkühlen des Wägegutes erforderten.

---

[53] De tribus novis librarum construendum methodis (Göttingen 1884) u. ges. Werke **1**, 497 (Berlin 1892).

[54] A new Micro-Balance and its use. Diss. Göteborg (1914).

Außerdem sollte das Vakuum längere Zeit erhalten bleiben. Abb. 27 gibt schematisch das diesen Forderungen entsprechende Instrument wieder. Das verzinnte Messinggehäuse der Waage paßt in eine Rinne F_1 F_2 der Grundplatte, die zur Abdichtung mit einer leichtschmelzenden Metallegierung gefüllt wurde. Ebenso sind die Röhren zur Bedienung der Gehänge durch Ausgießen der Rinnen K und G luftdicht anzuschließen. Das Fenster W für die Spiegelablesung ist mit einem Metallkitt am Gehäuse befestigt.

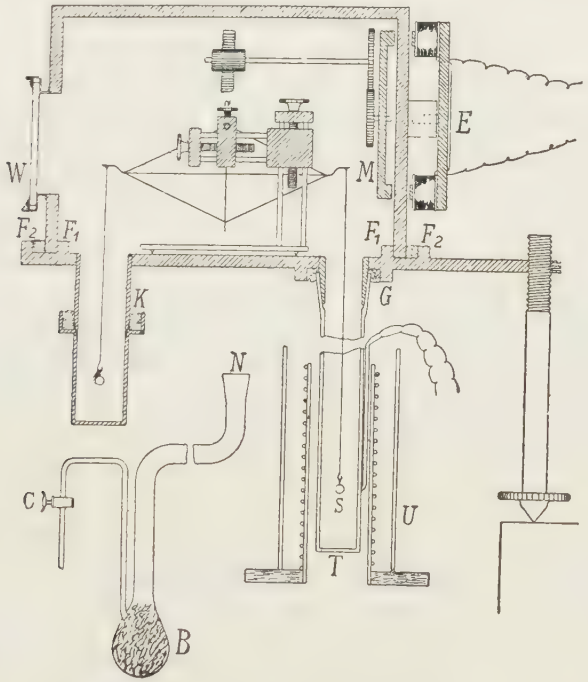


Abb. 27. Mikrowaage von H. PETTERSSON (aus Abderh. Handb. d. biol. Arbeitsmeth. Abt. I, Teil 3, S. 209, Fig. 67; 1921).

Der aus 0,5—1 mm dicken Quarzstäbchen zusammengeschweißte Balken hat Rhombusform, eine Länge von 10 cm und eine Höhe von 4 cm. Im Schnittpunkt der Diagonalen ist ein Quarzstäbchen angebracht, das, an zwei nur 3,5 μ starken Quarzfäden aufgehängt, die Mittelachse bildet. Dieses trägt den Spiegel, ein mit Palladium verspiegeltes Quarzplättchen, und an der gegenüberliegenden Seite

ein entsprechendes Gegengewicht. An den Enden des Balkens sind Messinghäkchen zur Aufnahme der als Gehänge dienenden dünnen Quarzfäden angebracht. Der linke Quarzfaden, der das Gegengewicht trägt, reicht in eine verzinnte Messingröhre, der rechte, an den die luftgefüllte Kugel, das Arbeitsschälchen und die entsprechenden Gewichte angehängt wurden, in eine Röhre aus Quarzglas, die mit der Heizspirale U geheizt oder mit flüssiger Luft abgekühlt werden konnte. Neben den zur Feststellung kleinster Gewichte verwendeten Quarzkugeln mit verschiedenem Luftinhalt benutzte H. Pettersson ähnlich wie R. W. Gray und W. Ramsay [52] noch eigene durch ihre Form gekennzeichnete Quarzgewichte. Die Luft wurde vor dem Einlassen über Natronkalk und Phosphorpentoxyd sorgfältig getrocknet und durch Watte filtriert. Zwischen Waage und Vakuumpumpe befand sich ein durch flüssige Luft kühlbares Kohlefilter N B mit einem quecksilbergedichteten Sperrhahn C.

Eine Reihe weiterer Einzelheiten ist in der Originalarbeit zu finden. Interessant ist die Ausführung der Arretierung: Sie ist durch Stange und Trieb mit dem Anker M verbunden und kann durch einfaches Drehen des Elektromagneten E bedient werden. Die Schwingungsdauer der Waage betrug 120 Sekunden. Trotz der hohen Genauigkeit war die Nullage erstaunlich konstant. Die Waage war allerdings in einem Kellerraum aufgestellt und wurde auch da nur zur Nachtzeit benützt.

Die Waage von R. Strömberg [55] stellt im wesentlichen eine Modifikation des Pettersson'schen Instrumentes dar. Der hauptsächlichste Unterschied liegt in der Balkenkonstruktion. Auf Grund von Untersuchungen kam R. Strömberg [56] zu der Erkenntnis, daß die beste Balkenform durch einen aus zwei gleichseitigen Dreiecken bestehenden Rhombus mit senkrechter Diagonale gegeben ist. Auch nach W. Felgenträger [11] erscheinen jene Balkenformen günstig, deren Ober- und Unterteil symmetrisch ist, weil sich so Biegungskräfte gegenseitig aufheben und die Konstanz der Hebelarme gewahrt bleibt. Abb. 28 zeigt die Ausführung des Instrumentes. Der Balken wog nur 131 mg, die Schwin-

[55] Svenska Vetenskapsakad. Handl. III, **6**, Nr. 2 (Stockholm 1929).
[56] Ann. d. Phys. **47**, 939 (1915).

gungsdauer betrug 13 Sekunden. Dementsprechend ist auch die absolute Genauigkeit geringer (5.10^{-5} mg). Die Waage konnte mit 50 mg belastet werden. Der Elektromagnet für die Arretierung ist hier oben am Gehäuse angebracht, wodurch die Konstruktion etwas vereinfacht wird. Die Quarzfäden zur Aufhängung des Balkens und für die Gehänge liegen mit konisch verdickten Enden in entsprechenden Löchern am Balken und wurden mit einem Kitt

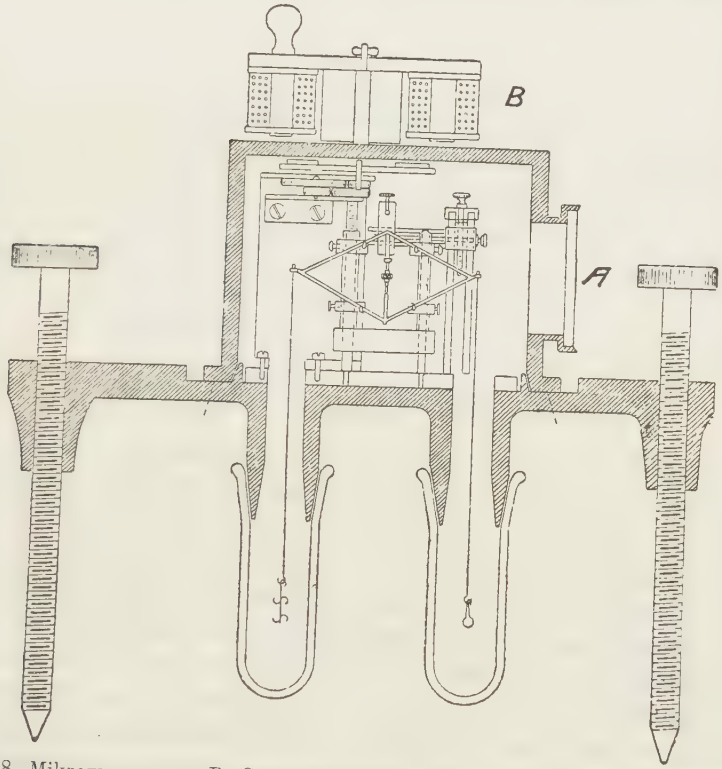


Abb. 28. Mikrowaage von R. STRÖMBERG (aus Sv. Vetenskapsakad. Handl. III, **6**, Nr. 2, Stockholm 1929).

befestigt. Auch diese Waage ist mit einer GAUSS-POGGENDORFERschen Spiegelablesung versehen. Skala und Fernrohr befanden sich in 4 m Entfernung, so daß sich eine etwa 8000fache Vergrößerung der Ausschläge ergab.

Mit den Instrumenten vom Typus STEELE und GRANT ist auch

die Gasdichtewaage von F. A. Aston [57] verwandt, bei der ein stabförmiger Quarzbalken auf einer Quarzschneide in einem engen Gehäuse schwingt. An das eine Ende ist die luftgefüllte Kugel direkt angeschmolzen, während das zweite Ende spitz verläuft und die Stelle des Zeigers vertritt. Die Waage arbeitet als Nullinstrument. Man läßt zunächst ein Gas bekannter Dichte in das evakuierte Gehäuse einströmen und verändert den Druck so lange, bis der Zeiger auf Null einspielt. Dann führt man das unbekannte Gas ein und bestimmt ebenfalls den der Nullage entsprechenden Druck. Die Dichten der Gase verhalten sich indirekt proportional den abgelesenen Drücken. Die Waage erforderte nur 0,05 ccm Gas, dessen Dichte bis auf 0,1% genau bestimmt werden konnte (absolute Genauigkeit $4 \cdot 10^{-5}$ mg). F. W. Aston bestimmte auf diese Weise das Molekulargewicht des Neons. Ein ähnliches Instrument mit Quarzfadenaufhängung des Balkens baute F. S. Taylor [58] zur Gasdichtebestimmung von Helium und Wasserstoff. Auch die einfache Schwebewaage von A. Stock und Mitarbeiter [59] beruht auf dem Prinzip der Aston-Waage.

II. *Neigungswaagen (Typus der* Nernst-*Waage).*

Einleitend wurde erwähnt, daß die Nernst-Waage [4, 5] schon vor der Einführung der feinen Probierwaage für mikroanalytische Arbeiten Verwendung fand, und die einschlägige Literatur dort bereits angeführt. Leichte Herstellbarkeit und Billigkeit sowie besonders die einfache Bedienungsweise sind die Vorzüge, die diese Waage auszeichnen. Das ursprüngliche Modell der Nernst-Waage hat im Laufe der Zeit verschiedene Wandlungen erfahren. Als Beispiel sei die nur unwesentlich modifizierte Waage von F. Emich und J. Donau [37] (Abb. 29) beschrieben. Der Quarzbalken AB schwingt auf einem in einer Gabel eingespannten Quarzfaden als Achse, der hier nur die Stelle einer fast reibungs-

[57] Proc. Roy. Soc. London **89** (A), **439** (1914).

[58] Phys. Review **10**, 653 (1917); vgl. a. Ph. A. Guye, Journ. chim. physique **16**, 46 (1918).

[59] A. Stock u. W. Siecke, B. **57**, 562 (1924); A. Stock u. G. Ritter, Ztschr. physikal. Chem. **119**, 333 (1926); Ztschr. angew. Chem. **39**, 1463 (1926); Ztschr. physikal. Chem. **124**, 204 (1926) u. **126**, 172 (1927).

losen Schneide vertritt. Die Schwingungen des Balkens drehen den Faden ganz wenig. Die rücktreibende Kraft dieser Drehung, die dem Gewicht entgegenwirkt, soll möglichst klein und zu vernachlässigen sein, was bei sehr dünnen und nicht zu straff gespannten Fäden der Fall ist[37]. Am linken Ende A des Balkens ist in einem stumpfen Winkel eine Kugel als Gegengewicht und ein Quarzzeiger angeschmolzen. (Beim ursprünglichen Modell von NERNST besaß der Balken an seinem linken Ende eine Kerbe, in welche zum Gewichtsausgleich ein Reiter eingesetzt werden

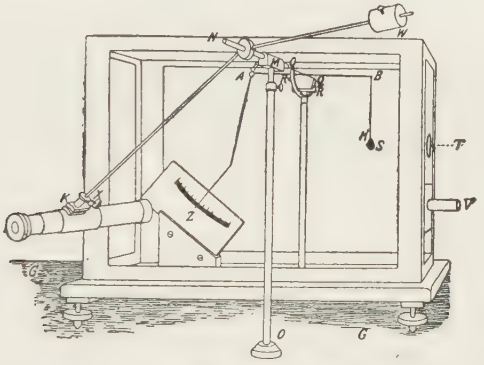


Abb. 29. Modifizierte NERNST-Waage (aus „Mitt. d. Techn. Versuchsamtes", Wien, Bd. V, 1916).

konnte.) Am rechten Balkenende ist ein WOLLASTON-Faden mit einem Häkchen zum Aufhängen eines Platinschälchens zur Aufnahme des Wägegutes angekittet. Der Zeiger schwingt an einer zweihundert Teilstriche umfassenden Kreisbogenskala aus Glas, die von hinten durch einen Spiegel beleuchtet wird. Zur Ablesung bedient man sich eines kleinen Fernrohres oder wie in diesem Falle eines von F. EMICH eingeführten Ablesemikroskopes mit Okularmikrometer, welches, mit den Teilstrichen der Glasskala in Übereinstimmung gebracht, die Zehntel-Teilstriche abzulesen gestattet. Da die Ausschläge, welche bei ruhendem Zeiger abgelesen werden, nur in einem kleinen Skalenbereich dem Gewichte proportional sind, muß der Wert jedes Skalenteiles durch Aufnahme einer Eichkurve ermittelt werden. Das Waagengehäuse besteht aus einem Messingrahmen, in den Glasfenster eingekittet sind und läßt

sich von der Grundplatte als Ganzes abheben. Die bei den mikrochemischen Waagen üblichen Türen zur Bedienung der Waage fehlen. Die linke Seite der Waage trägt lediglich eine kreisförmige Öffnung, durch welche das Arbeitsschälchen mit Hilfe eines langstieligen Löffelchens eingehängt werden kann. Die Öffnung wird durch eine mit Vaseline bestrichene Glasplatte verschlossen. Die Genauigkeit des Modells betrug bei einer Vorbelastung bis zu 200 mg und einem Wägebereich von 5 mg (Wert des Skalenbereiches) etwa 2—3 γ.

Die NERNST-Waage ist in der Folge durch F. EMICH[37] und J. DONAU und durch E. A. RIESENFELD und H. F. MÖLLER[60] noch weiter verbessert worden. Es wurden dabei die Erfahrungen von D. STEELE und KERR GRANT verwertet. Durch ein enges Metallgehäuse wurden die Temperaturfehler und die Luftströmungen vermindert. Der Waagebalken war beim empfindlichen Modell von F. EMICH und J. DONAU annähernd gleicharmig und das eine Ende zur Spitze ausgezogen, die direkt als Zeiger diente. Es würde zu weit führen, in diesem Rahmen auf die Details einzugehen[37]. Das hochempfindliche Modell von F. EMICH wies eine absolute Genauigkeit von 0,1 γ auf. In dieser Beziehung noch weiter kamen E. A. RIESENFELD und H. F. MÖLLER[60], die sich für ihre elektrolytischen Mikromethoden einer modifizierten NERNST-Waage mit einer Genauigkeit von 0,03 γ bedienten. Instrumente vom Typus der NERNST-Waage werden auch in der Textilindustrie zur Bestimmung des Gewichtes von Wollfäden benutzt. Eine solche Waage beschrieb J. HUMPHREY[61]. Sie ist mit Spiegelablesung versehen, ihre Genauigkeit beträgt 1 γ bei 1 mg Belastung. In neuester Zeit berichtet H. DAMIANOVICH[62] über eine NERNST-Waage, bei der der Quarzfaden durch einen gewöhnlichen Glasfaden von 0,015—0,030 mm Stärke ersetzt ist. Zur Ablesung wird ein optisches System, bestehend aus einem an der Mittelachse befestigten Spiegel, einer gradierten Skala und einer Lupe verwendet. Bei einer Belastung bis zu 3 mg ergibt sich eine Genauigkeit von 1 γ.

Auf Grund jahrelanger Versuche, die im EMICH'schen und

[60] Ztschr. Elektrochem. **21**, 131 (1915).
[61] Journ. Textil Inst. **15**, T. 10 bis T. 13 (1925).
[62] Ann. Inst. Investigac. cient. tecnol. **2**, 85 (1931).

zum Teil in unserem Institut ausgeführt wurden, hat J. Donau [63] eine auf dem Nernst-Prinzip beruhende Waage gebaut, die mit den Vorzügen der Nernst-Waage den Vorteil der Proportionalität der Ausschläge und einer weitgehenden Konstanz der Nullage in sich vereint. Außerdem ist sie mit einer Dämpfung versehen, die die Zeigerstellung in wenigen Sekunden abzulesen erlaubt. Im wesentlichen stellt die Waage ein Mittelding zwischen der Nernst-Waage und den Waagen vom Typus der feinen Probierwaagen dar.

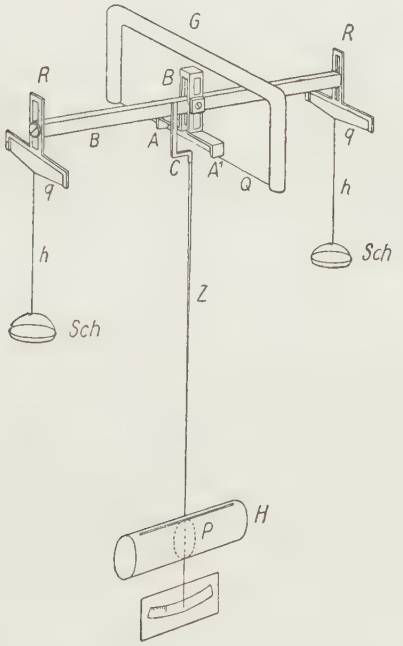


Abb. 30. Balken der Mikrowaage nach Nernst-Donau (aus Mikrochemie **13**, 156; 1933).

Von der ersten ist die Verwendung von Quarzfäden an Stelle der Schneiden, von den letzteren die Balkenform und der Zeiger übernommen. Abb. 30 zeigt ihren Aufbau in schematischer Darstellung. Auf einem in den Glasbügel G gespannten dünnen Quarzfaden ruht der annähernd gleicharmige Duraluminiumbalken B,

[63] Mikrochemie **9**, 1 (1931) u. **13**, 155 (1933).

der durch Schellack mit dem Quarzfaden bei A und A′ fix verbunden ist. Er besteht aus einem 7 cm langen, dünnen Stäbchen, das in der Mitte und an den beiden Enden lotrecht verstellbare und mit Schrauben fixierbare Reiter R trägt. Durch Höher- oder Tieferstellen der drei Reiter kann man die Empfindlichkeit verändern, wobei man auch ihre Fußenden in eine Ebene bringen kann, sodaß die Empfindlichkeit für verschiedene Belastungen konstant bleibt. Zwischen den Enden der beiden seitlichen Reiter R ist ein Quarzfaden gespannt, der das Häkchen h zum Einhängen der Schälchen Sch trägt (Torsionsschneiden nach E. A. Riesenfeld und H. F. Möller [60]). In den Fortsatz C des Balkens in der Balkenmitte wird als Zeiger ein zu einer feinen Spitze ausgezogenes Glasröhrchen, das auf einer 100teiligen gravierten optischen Skala schwingt, eingeschoben. Zur Dämpfung der Waage dient das am Zeiger befestigte dünne Glimmerplättchen P, welches in einer Metallhülse H reibungslos schwingt. Eine Gesamtansicht der Waage bringt Abb. 31. Sie ist samt den Säulen für die Arretierung auf einer schwarzen Spiegelglasplatte montiert, die wie üblich auf drei Füßen steht, von denen die beiden vorderen zur Horizontalstellung des Instruments verstellbar sind. Das von der Grundplatte abnehmbare Gehäuse wird aus vier dicken, miteinander verkitteten, von einem Schutzrahmen aus Holz umgebenen Glasplatten gebildet. So ist es einerseits möglich, wasserentziehende Mittel im Gehäuse unterzubringen und hygroskopische Substanzen zu wägen und andererseits einen weitgehenden Abschluß gegen Staub zu erzielen. Zur Bedienung der Waage, bzw. zum Aufhängen der Schälchen sind die beiden seitlichen Glasplatten mit kreisförmigen Öffnungen versehen, deren Verschluß durch dicke runde Glasplatten bewirkt wird, welche mittels eines oben am Gehäuse befestigten Bügels gleichzeitig bewegt werden können. Die Skala ist verschiebbar angebracht und durch einen kleinen mit Kugelgelenken verstellbaren Spiegel von hinten beleuchtet. Zur Ablesung wird ein einfaches Mikroskop mit langer Brennweite benutzt, das mit einem Okularmikrometer versehen ist. Die genaue Einstellung des Mikrometers auf die Skala wird mit einer an der Befestigungsvorrichtung angebrachten Einstellschraube vorgenommen. Die Empfindlichkeit der Waage kann außer durch die oben erwähnte Verstellung der Balkenreiter durch Ankleben bzw. Ent-

fernen von Schellack oben am Mittelreiter oder am oberen Ende des Zeigers bei zusammengestellter Waage noch geändert werden. Die Waage wird so justiert, daß bei rechts und links aufgehängten Schälchen der Zeiger in der Nähe des Nullpunktes steht. Der Skalenbereich umfaßt etwa 10 mg. Der Gewichtswert eines Skalen-

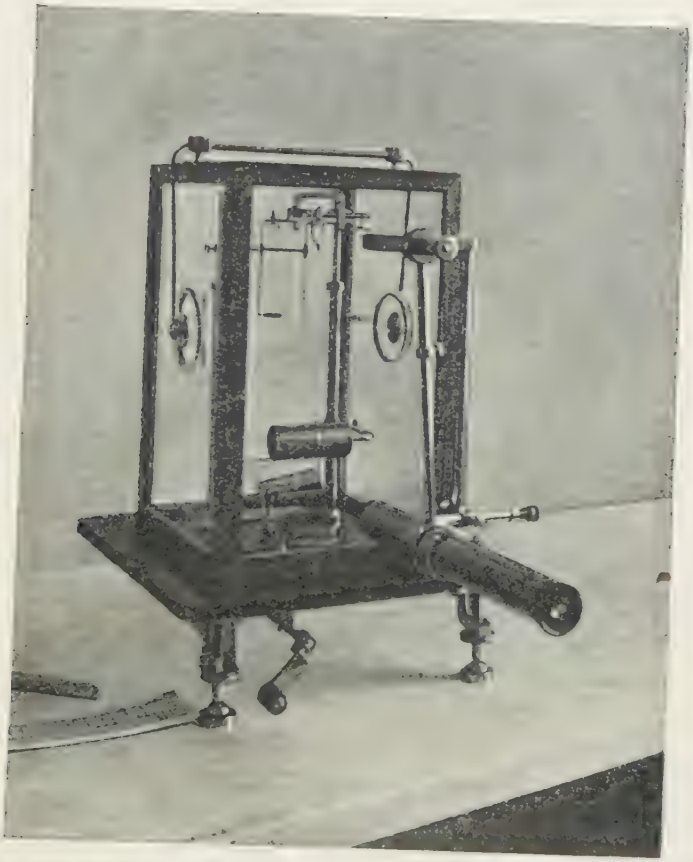


Abb. 31. Mikrowaage nach Nernst-Donau (aus Mikrochemie 13, 158; 1933).

teiles wird durch Auflegen bekannter Gewichte bestimmt und ist wegen der weitgehenden Proportionalität der Ausschläge im ganzen Skalenbereich praktisch konstant. Soll mehr als etwa 10 mg Substanz gewogen werden, wird der Zeiger durch Auflegen eines bekannten Gewichtes auf das linke Schälchen (Tarierschälchen)

in die Nullage zurückgebracht und der Gewichtsrest aus dem Zeigerausschlag ermittelt. Aufgelegtes und aus dem Zeigerausschlag ermitteltes Gewicht ergeben das Substanzgewicht. Zum Aufgeben der Schälchen mit Substanz oder Gewicht bedient man sich eines langstieligen T-förmigen Metalldoppellöffels. Das Wägeverfahren unterscheidet sich kaum von dem bei den aperiodischen mikrochemischen Waagen üblichen. Diesen gegenüber besitzt die Waage aber beachtliche Vorteile: Sie ist wenig temperaturempfindlich, da Balken und Schälchen normalerweise nur etwa 2 g wiegen und außerdem das ziemlich temperaturunabhängige Duraluminium verwendet ist. So lieferte eine bloß 3 m von der Heizung aufgestellte Waage noch sehr gute Ergebnisse. Hiezu kommt noch das Fehlen jeglicher Reitereinrichtung. Als Mangel wird die geringe Belastbarkeit empfunden. J. Donau konnte aber zeigen, daß die Waage bis zu 2 g auf jeder Seite belastbar ist und dabei eine genügende Konstanz der Empfindlichkeit für den vorkommenden Belastungsbereich zeigt. Die praktische Wägegenauigkeit beträgt $\pm 2\,\gamma$, die erforderliche Wägezeit etwa 15 Sekunden. Die Bruchgefahr der Quarzfäden ist trotz fast täglicher Benützung der Waage sehr gering. In einem Fall konnte sie ungefähr ein Jahr ohne Auswechseln der Fadenachsen, das übrigens sehr einfach ist, benutzt werden. Die geringe Belastbarkeit erfordert allerdings neue Methoden der Niederschlagsbehandlung, die von J. Donau [64] geschaffen wurden [65].

III. *Feder- und Torsionswaagen.*

Neben den Hebelwaagen spielen die Federwaagen trotz ihrer unbestreitbaren Vorteile heute noch eine untergeordnete Rolle. Durch die Vorzüge der einfachen Bauart und der raschen Arbeitsweise würden sie berufen sein, die Hebelwaagen in manchen Gebieten der mikrochemischen Analyse zu verdrängen. Der allgemeinen Verwendbarkeit steht wohl hauptsächlich der Umstand entgegen, daß sie nur mit sehr leichter Vorbelastung (Tara) benutzbar sind. Daneben sind die weiteren Nachteile, wie elastische

[64] Monatsh. Chem. **60** (1932). Siehe d. weiteren Literaturangaben.

[65] Die Waage ist durch die Firma Veit u. Co., Wien, VIII., Löwenburggasse 2, zu beziehen.

Nachwirkungen und verhältnismäßig starke Temperaturabhängigkeit nicht so einschneidend, da sich diese Fehlerquellen durch zweckentsprechende Materialwahl und Bauart weitgehend vermindern lassen. Der zu einer allgemein verwendbaren Mikrowaage dieses Prinzips führende Weg muß erst gefunden werden.

Wohl die älteste und einfachste, zur Bestimmung kleinster Massen verwendete Federwaage stellt die Glasfederwaage von ENRICO SALVIONI[3] dar. Sie bestand im wesentlichen aus einer etwa 10 cm langen und 0,1 mm starken Glasfeder, die an einem Ende eingespannt war, während das andere Ende zur Aufhängung des Schälchens mit der Substanz und gleichzeitig als Zeiger diente. Die Durchbiegung der Feder war praktisch der aufgehängten Last proportional. Sie wurde mit Hilfe von Skala und Mikroskop mit Okularmikrometer gemessen. Die Waage zeigte etwa 1 γ an. Das ursprüngliche Modell von E. SALVIONI wurde später von J. GIESEN abgeändert[66]. CH. M. BAZZONI[67] stellte die Feder aus Quarz her. Er erreichte eine Genauigkeit von 0,07 γ bis 0,01 γ. Zur Darstellung chemischer Präparate hat F. EMICH[37] eine billige und leicht selbst herzustellende SALVIONI-Waage gebaut. Es kam dabei weniger auf hohe Empfindlichkeit als auf rasches Arbeiten an. Dementsprechend konnte eine einfache Kartonskala mit einem Gewichtsbereich von 50 mg verwendet werden. Die 0,5 mg konnten geschätzt werden. Aber auch als Vorwaage ist die vereinfachte SALVIONI-Waage gut zu gebrauchen. Zu diesem Zweck hat neuestens A. FRIEDRICH[68] das EMICH'sche Modell verbessert, indem er statt der zarten und zerbrechlichen Glasfeder eine solche aus Stahl verwendet. Abb. 32 stellt das auch im Handel erhältliche Instrument[69] schematisch dar. Das 1 mm breite Band aus Uhrfederstahl ist bei A zur Nullpunktseinstellung drehbar und durch eine Schraube fixierbar an einer vertikal stehenden Glasplatte befestigt. Das freie Ende schwingt an einer empirisch geeichten Skala mit einem Gewichtswert von 30 mg. Das zur Substanzaufnahme bestimmte Schälchen aus Leichtmetall wird in eine

---

[66] Ann. Physik **10**, 830 (1903).
[67] Journ. Franklin Inst. **180**, 461 (1915).
[68] Mikrochemie **15**, 35 (1934).
[69] Firma PAUL HAACK, Wien IX., Garelligasse 4.

Schlinge des Federbandes bei N eingehängt. Bei Nichtgebrauch wird die Waage mit einem Schutzkasten K aus Karton bedeckt.

Dem Prinzip nach gehört auch die Waage von J. H. Shaxby[70], bei der die Durchbiegung eines leichten Drahtes beobachtet wurde, hieher. Auf diese Weise konnten Massen von 5—500 mg bis auf 2 Promille genau bestimmt werden.

Einen wesentlichen Fortschritt im Bau von Federwaagen bedeutet die von der Firma Hartmann & Braun (Frankfurt) in den Handel gebrachte Torsionsfederwaage[71]. Sie stellt eigentlich eine

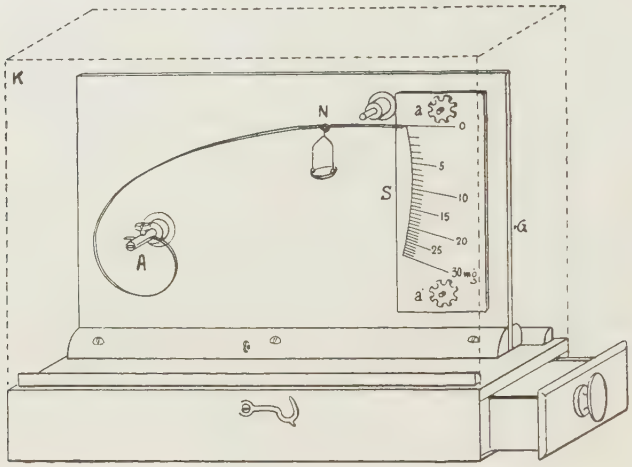


Abb. 32 Salvioni-Waage nach A. Friedrich (aus Mikrochemie **15**, 36; 1934)

Kombination von Feder- und Hebelwaage dar. Ursprünglich zur Gewichtsbestimmung feiner Drähte gebaut, hat sich diese Waage besonders für die Methoden der Blutuntersuchung nach J. Bang[72] bewährt. Das Prinzip der Waage gibt Abb. 33 wieder. An einer in Edelsteinen gelagerten Achse ist eine Feder f befestigt,

---

[70] Engineer **128**, 619 (1919).

[71] Vgl. hiezu F. Voller, Ztschr. angew. Chem. **28**, 54 (1915); Pharmazeutische Ztg. **68**, 756 (1923); J. E. Verschaffelt u. Van de Casteele, Ztschr. Instrumentenkd. **49**, 309 (1929).

[72] Mikromethoden zur Blutuntersuchung, 6. Aufl. bearb. von G. Blix (München 1927).

deren Enden einerseits mit dem auf einer Kreisskala laufenden Zeiger m und andererseits mit der Achse a, dem Hebel w und dem Gleichgewichtszeiger g verbunden ist. Die Achse trägt außerdem noch eine aus einem durchbrochenen Aluminiumscheibchen und einem Magneten bestehende Dämpfung. Die Wirkungsweise des Systems ist sehr einfach. Durch die am Hebelarm w wirkende Last wird die Feder f gespannt, bzw. der Hebelarm herabgedrückt und der Zeiger g von der Nullage entfernt. Dreht man nun den Zeiger m mit Hilfe des Spannhebels h nach links, so wird der Hebel-

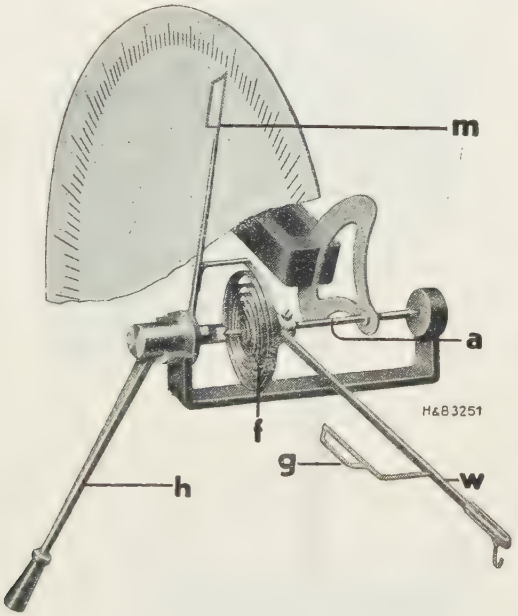


Abb. 33. System der Torsionsfederwaage von HARTMANN & BRAUN.

arm w hochgezogen. Darauf dreht man h solange, bis der Gleichgewichtszeiger g wieder auf die Nullmarke einspielt und liest die Zeigerstellung m ab. Bei unbelasteter Waage muß der Gleichgewichtszeiger g auf die Nullmarke einspielen, wenn der große Zeiger m auf den Nullstrich der Kreisskala gestellt wird. Das System ist in ein Blechgehäuse eingebaut, das auf einem Dreifuß mit Stellschrauben und einer Libelle zur Horizontalstellung ruht. Eine Waage neuester Konstruktion (Ausführung b) mit

einem Meßbereich von 100 mg bringt Abb. 34. Der Gleichgewichtszeiger ist hier nicht seitlich, sondern unterhalb der Skala sichtbar. Rechts unten am Gehäuse befindet sich eine Rändelschraube, zur Einstellung des Gleichgewichtszeigers auf die Nullmarke bei unbelasteter Waage. Das Wägegut wird rechts eingehängt und das schwenkbare Glasgehäuse zur Abhaltung von Luftströmungen während der Wägung geschlossen. Die Waage läßt sich zur Schonung und beim Transport durch

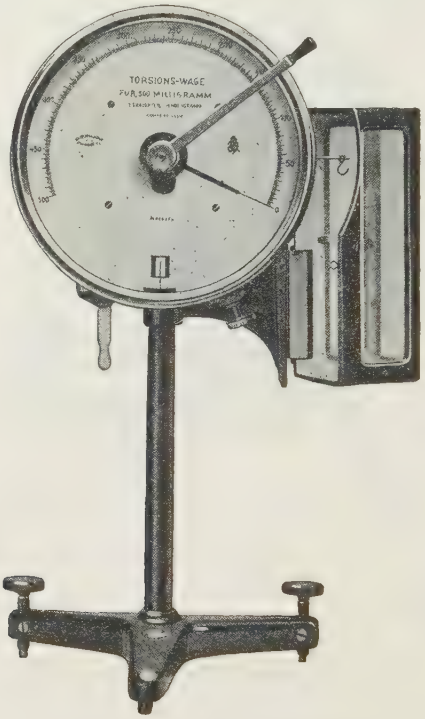


Abb. 34. Torsionsfederwaage von HARTMANN & BRAUN.

den links unten sichtbaren Hebel arretieren. Die Gewichtsanzeige ist bei 20° C genau. Die Waage wird neuerdings mit 10 Meßbereichen von 5 mg bis 5000 mg geliefert. Beim kleinsten Meßbereich von 5 mg beträgt der Wert eines Skalenteiles 0,01 mg. Da eine Meßgenauigkeit von ± 0,5 Skalenteilen gewährleistet wird, kann die absolute Genauigkeit mit ± 5 γ angesetzt wer-

den. Um den Meßbereich durch die Tara (Wägegefäße) nicht zu verkleinern, werden auch Waagen mit „Vorbelastung" geliefert, d. h. die Waage spielt erst bei eingehängtem Wägegefäß auf die Nullage ein. Für den den Mikrochemiker am meisten interessierenden Meßbereich von 5—25 mg beträgt diese Vorbelastung 100 mg. Es werden auch Tiegelchen, Schälchen etc. mit diesem Gewicht hergestellt. Waagen mit einem zweiten um die Hälfte kleineren und dafür genaueren Meßbereich werden ebenfalls geliefert.

Eine HARTMANN & BRAUN-Waage älterer Konstruktion mit einem Meßbereich von 500 mg steht schon seit Jahren in unserem Institut und hat sich zur Einwaage von biologischem Material sehr gut bewährt. Das hochempfindliche Modell mit der Genauigkeit von 5 γ hat J. DONAU in unserem Institute versucht, wobei sich zeigte, daß die Waage für mikroanalytische Arbeiten hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit und Genauigkeit durchaus brauchbar wäre. Das von der Firma zur Verfügung gestellte Gerät war jedoch noch äußerst subtil und erforderte große Vorsicht in der Behandlung. Bei weiterer Vervollkommnung wird diese Waage aber bestimmt den Anforderungen des praktischen Gebrauches genügen.

Auf einem ähnlichen Prinzip beruht die Torsionsfederwaage der Firma BARTSCH, QUILITZ & CO. (Berlin) [73], wie ihre schematische Darstellung in Abb. 35 zeigt. Der wesentlichste Unterschied besteht in der Vermeidung von Lagern für die Achse, die direkt an den Enden zweier Torsionsfedern aufgehängt ist. Dadurch ist die Waage gegen Erschütterungen wenig empfindlich. Der an der Skala verschiebbare Glaszeiger g ist zur parallaxenfreien Ablesung mit zwei Ätzmarken h versehen. Die durch Temperatureinflüsse bedingte Verschiebung der Nullage wird hier durch eine besonders exakte optische Einstellvorrichtung behoben. Vor und hinter dem Waagebalken (Abb. 35) befinden sich im Gehäuse eingebaut zwei durchsichtige und mit Kreuzmarken k bzw. m versehene Platten. Die Nullage des Waagebalkens ist dadurch gekennzeichnet, daß die Schnittpunkte der Kreuzmarken der beiden Platten und des Waagebalkens a bei der Durchsicht zusammenfallen müssen. Die

[73] W. LOEBE u. R. KÜHN, Ztschr. Instrumentenkd. **53**, 21 (1933); M. ZIEGLER-WELLMANN, Chem. Fabr. **7**, 472 (1934).

Einstellung geschieht durch Heben oder Senken der hinteren Platte mit Hilfe des außerhalb des Gehäuses bedienbaren Knopfes p.

Die amerikanische Firma Central Scientific Company (Chicago) versieht den Zeiger ihrer Torsionsfederwaage mit einem Nonius aus Glas zur direkten Ablesung innerhalb eines Skalenteiles.

Wegen der kurzen Wägedauer sind die beschriebenen Torsionsfederwaagen dort von besonderem Vorteil, wo es sich um die Einwaage von Flüssigkeiten oder, wie bei der Bang'schen Blutuntersuchung, von feuchtem Material handelt. Anhangsweise sei hier die für denselben Zweck von B. Kisch [61] konstruierte Waage er-

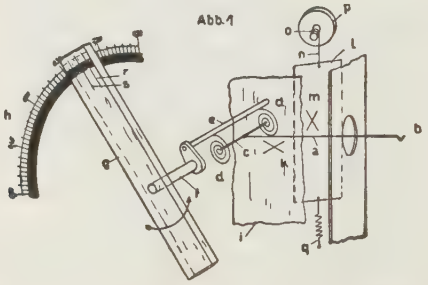


Abb. 35. System der Torsionsfederwaage nach Loebe und Kühn.

wähnt. Sie besteht aus einem System von zwei mechanisch miteinander verbundenen, übereinander angeordneten Hebeln, deren oberer das Schälchen mit dem Wägegut aufnimmt, während der untere, mit Teilung und Laufgewicht versehen, zur Gewichtsbestimmung dient. Die Wägegenauigkeit beträgt 0,1—0,5 mg, die Höchstbelastung 50 g. Da elastische Federbändchen als Achsen benutzt werden, verträgt die Waage ohne Schaden stärkere Erschütterungen und kann deshalb auch als Taschenінstrument für den Arzt ausgeführt werden.

Eine Torsionsfederwaage mit magnetischer Dämpfung und Spiegelablesung zur Untersuchung von Wollfäden haben G. R. Stanbury und N. Tunstal [74] beschrieben. Die Spannung des Federstahldrahtes läßt sich innerhalb gewisser Grenzen verändern.

[68] Klin. Wochenschft. **4**, 621 (1925).
[74] Journ. Scient. Instr. **7**, 443 (1930).

Bei der optimalen Spannung wurde auf der 107 cm entfernten Skala ein Ausschlag von 10 cm für $^1/_{10}$ mg erzielt.

Wenig praktische Verwendung haben Waagen gefunden, die im wesentlichen aus einer Spiralfeder bestehen, deren Ausdehnung unter der Wirkung der Last gemessen wird. In diesem Zusammenhang sei die Projektionsfederwaage von F. Emich genannt [37], die der Joly'schen Waage nachgebildet ist und sich sehr gut für Vorlesungsversuche eignet. Man kann damit einige Zentigramm mit einer Genauigkeit von $^1/_{30}$ mg wägen. Zur Messung der Absorption von Gasen an Holzkohle haben sich I. W. McBain und A. M. Bakr [75] einer Quarzfederwaage bedient, die innerhalb großer Temperatur- und Druckgrenzen verwendbar war. Die Federn wurden aus ca. 0,2 mm dicken und 75—150 cm langen Quarzfäden durch Wicklung um einen Graphitstab unter Zuhilfenahme eines Knallgasflämmchens hergestellt. Die Dehnung der Feder, die dem Gewicht weitgehend proportional war, wurde bei vier Temperaturen im gewünschten Temperaturbereich bestimmt. Ihre Temperaturabhängigkeit war regelmäßig, so daß extrapoliert werden konnte. Die geeichte und geprüfte Spiralfeder kam in eine entsprechend weite Glasröhre, die evakuiert und verschmolzen wurde. Um diese wurde als elektrischer Ofen eine zweite mit Chromnickeldraht umwickelte Röhre befestigt, wodurch Temperaturen bis zu 450° erreicht werden konnten. Bei einem Spulendurchmesser von 1,25 cm und einer Länge der Feder von 5,98 cm dehnte sich diese bei 1 g Belastung auf 9 cm aus. Die Dehnung und damit die Empfindlichkeit der Waage ist vom Durchmesser der Spiralfeder abhängig. Weite Federn sind empfindlicher als enge. Mit Hilfe eines Ablesemikroskopes ließ sich die Dehnung auf 0,001 cm genau bestimmen. Nach H. D. H. Drane [76] können Quarzfäden durch Erhitzen auf 1000° um etwa drei Zehnerpotenzen empfindlicher erhalten werden.

IV. *Waagen mit elektromagnetischer Kompensation.*

Neben dem Prinzip von D. Steele und Kerr Grant hat sich die „elektromagnetische Kompensation", bei der der Anziehungs-

[75] Journ. Americ. Chem. Soc. **46**, 2718 (1924) u. **48**, 690 (1926).
[76] Philos. Mag. **5**, 559 (1928).

kraft der Erde eine genau meßbare Kraft elektromagnetischer Natur entgegengesetzt wird, zur Bestimmung kleinster Gewichte bewährt, ein Prinzip, das dem ersteren gegenüber den Vorteil großer Einfachheit des Wägeverfahrens besitzt.

Die erste auf diesem Prinzip beruhende Mikrowaage hat K. ANGSTRÖM[77] im Jahre 1895 beschrieben. Der gleicharmige Balken war aus Aluminium hergestellt und besaß bei einer Länge von 9,34 cm ein Gewicht von nur 2,3 g. Die Schneiden waren durch die bereits früher erwähnten Abwicklungsgelenke ersetzt. Die drei Achsen bestanden aus Glasröhrchen, an denen je zwei Kokonfäden befestigt waren, die den Balken und die Gehänge trugen. Am rechten Gehänge hing der Magnet, welcher durch ein Solenoid angezogen wurde. Der Strom, der nach der Belastung an der linken Seite notwendig war, um die Waage in die Ruhelage zurückzubringen, wurde mit Hilfe eines Spiegelgalvanometers gemessen. Durch Eichung kann man aus der Stromstärke ohne weiteres das Gewicht des Wägegutes erhalten, da die Belastung direkt proportional dem Quadrate der Stromstärke ist. Allerdings muß der Magnetismus des Magneten konstant bleiben, eine Forderung, die exakt nur bei geringen Stromstärken zu erfüllen ist. Bei einer Belastung bis zu 2 g konnte eine Genauigkeit von 1 γ erzielt werden. Die Waage war mit Spiegelablesung und Dämpfung ausgestattet.

Zum Studium der Verwitterungserscheinungen an Kristallen, das vor allem ein möglichst rasches Wägen verlangte, hat später G. URBAIN[78] eine Mikrowaage nach dem ANGSTRÖM'schen Prinzip gebaut. Mit Hilfe der elektromagnetischen Kompensation konnten die Gewichtsänderungen im Vakuum und bei höheren Temperaturen fortlaufend registriert werden. Der 8 cm lange Balken der Waage besaß Dreiecksform und war aus 0,04 cm dicken Glasstäbchen zusammengesetzt. Platindrähte von 0,03 cm Dicke bildeten die Schneiden. Bei einer Wägegenauigkeit von nur 0,01 mg konnte die Waage maximal mit 100 mg belastet werden.

Eine Spitzenleistung hinsichtlich der Erfassung kleinster Substanzmengen stellt die verfeinerte ANGSTRÖM-Waage von

[77] Oefversigt Kongl. Vetenskaps-Akad. förhandlingar. Femtion deandra årgånden S. 643 (Stockholm 1895). Genau beschrieben v. F. EMICH, siehe Fußnote 37.

[78] Compt. rend. **154**, 347 (1912).

F. EMICH [37] dar. Sie weist gegenüber der verbesserten NERNST-Waage eine rund 100fach gesteigerte Empfindlichkeit auf, so daß einfache Bestimmungen mit einem Materialverbrauch von 10 μg und noch weniger ausgeführt werden können. Diese hohe Leistung wurde besonders durch die konsequente Durchführung des richtunggebenden Gedankens des „Null-instrumentes" beim Bau der Waage erreicht. Demzufolge befindet sich der im Kraftfeld des Solenoides stehende Magnet auf der-

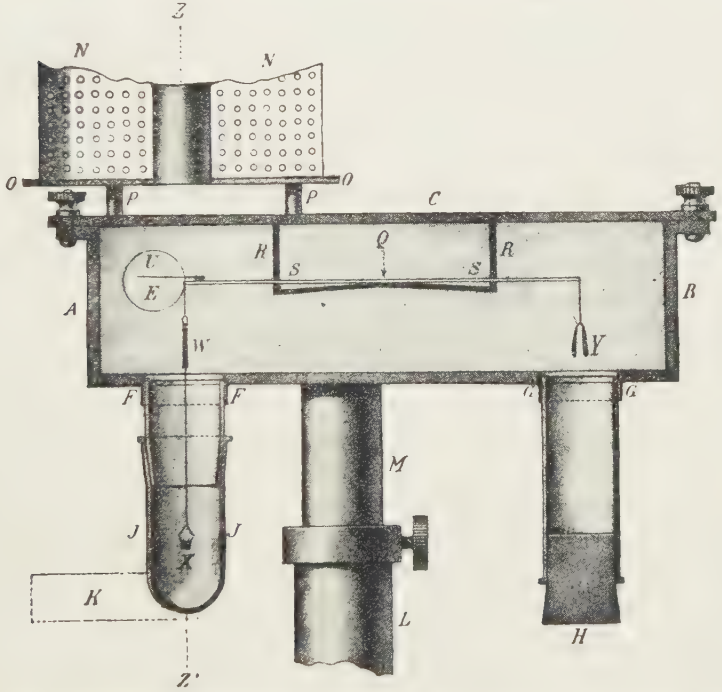


Abb. 36. Verfeinerte ANGSTRÖM-Waage von F. EMICH (aus Abderh. Handb. d. biol. Arbeitsmeth. Abt. I, Teil 3, S. 261; 1921).

selben Balkenseite wie das Wägegut, während auf der Gegenseite ein konstantes Gegengewicht hängt. Durch Spannungs- und Biegungseffekte bedingte Wägefehler sind dadurch eliminiert. Statt einer verhältnismäßig schweren Balkenkonstruktion konnte daher ein leichtes Stäbchen Verwendung finden. Der Aufbau der Waage ist in Abb. 36 dargestellt. Das Instrument ist von einem im

Grundriß sechseckigen Messinggehäuse eng umschlossen, dessen Breite an der Mittelachse 35 mm, rechts und links nur 10 mm beträgt. Zum bequemen Auseinandernehmen ist ein durch Schrauben leicht lösbarer Deckel angebracht. Der Balken S-S besteht aus einem beiderseits zugeschmolzenen, 82 mm langen Quarzröhrchen und einem in der Mitte desselben und im rechten Winkel dazu angeschmolzenen 7 mm langen Querstück, dessen beide Enden rechtwinkelig umgebogen sind. Diese tragen V-förmige Kerben und ermöglichen ein bequemes Auflegen des Balkens auf den zwischen den Drahtbügeln R gespannten Quarzfaden Q. Beide Balkenenden sind mit Quarzhäkchen versehen. Links hängt der Magnet W (aus einem 10 mg schweren Stück einer magnetisierten Nähnadel bestehend) und das ca. 2 mg schwere Wägeschälchen X, rechts ein passendes Gegengewicht Y. Ein am Balken mit Selen festgekittetes Quarzfadenstück dient als Zunge, welche durch die in der Vorder- und Rückwand des Gehäuses befindlichen Fenster beobachtet wird. Ähnlich wie bei der STEELE und GRANT-Waage sind am Boden des Gehäuses zwei Rohrstutzen eingelötet, in welche je ein Glasrohr eingekittet ist. Das nur aus Symmetriegründen angebrachte rechte Rohr wird mit einem Kork K verschlossen, während das linke Rohr und die Schliffkappe J den eigentlichen Arbeitsraum bilden. Die letztere kann mit Hilfe des Korkgriffes K leicht abgenommen werden. Auf dem Deckel C steht lotrecht über dem Magneten W angeordnet die Kompensationsspule N. Die komplette Waage ist mit dem Stativ eines ENGELMANN'schen Ablesemikroskopes, dessen Okularmikrometer die genaue Feststellung der Ruhelage erlaubt, fix verbunden. Zur Beleuchtung des Gesichtsfeldes dient ein hinter dem Fenster E angebrachter Spiegel. Die notwendige elektrische Einrichtung ist einfach. Die Enden des Solenoides sind im Stromkreis mit einem Morsetaster, einem Stöpselrheostaten von 0,1 bis 20.000 Ohm, einer vierzelligen Akkumulatorenbatterie und einem Galvanometer verbunden. Zum besseren Stromstärkenausgleich wird neben dem Stöpselrheostaten noch zweckmäßig ein kleiner Schiebewiderstand verwendet. Das Galvanometer ist so eingerichtet, daß je nach der Größe des Nebenschlußwiderstandes 0,01, 0,001 und 0,002 Ampère als kleinste Einheit abgelesen und deren Zehntel noch gut geschätzt werden können.

Das Arbeiten mit der elektromagnetischen Waage ist sehr einfach und rasch. Man arbeitet mit zwei Schälchen, dem sogenannten Arbeitsschälchen und einem zweiten, möglichst gleich schweren, das zur Kontrolle der Ruhelage dient und bei Nichtgebrauch der Waage am Balken hängen bleibt. Zunächst wird mit beiden Schälchen die Ruhelage genau festgestellt, darauf das Arbeitsschälchen mit dem Wägegut beschickt und wieder eingehängt. Der vorgeschaltete Widerstand wird nun so lange erhöht oder vermindert, bis die ursprüngliche Gleichgewichtslage erreicht ist. Die dazu nötige Stromstärke kann am Galvanometer abgelesen und direkt zur Berechnung des Prozentgehaltes verwendet werden. Will man absolut wägen, so eicht man mit bekannten Gewichten. Bei dem beschriebenen Modell wurde durch Wägung eines Platindrahtes von 0,096 mg Gewicht ermittelt, daß ein Milliampere gleich 0,78 γ entsprach. Da das Galvanometer 0,2 Milliampere abzulesen und 0,02 Milliampere zu schätzen gestattete, betrug die kleinste schätzbare Gewichtsmenge 0.015 γ (0,000015 mg!). Die Waage ist im Handel nicht erhältlich und muß selbst hergestellt werden. Nach der ausführlichen Beschreibung F. Emich's[37] und bei der Einfachheit der Konstruktion gelingt es jedoch unschwer, dieses leistungsfähige Modell aufzubauen.

Neuerdings hat E. Wiesenberger[79], ein Schüler F. Emich's, eine etwas modifizierte Waage dieser Art zu Mikroelektrolysen benutzt. Er konnte hiebei mit der erstaunlich geringen Menge von einigen γ Ausgangsmaterial richtige Analysenwerte erhalten. In der zitierten Arbeit sind wertvolle Winke für die Selbstherstellung der Waage enthalten. Hier sei nur erwähnt, daß sie noch einen besonderen Schutzkasten aus Holz mit den zur Handhabung notwendigen Türen und Fenstern erhielt. Die letzteren bestanden aus dem Wärme isolierenden Robonglas (Schott u. Gen., Jena). Außerdem wurde die Waage der Mauer gegenüber mit einem Aluminiumschirm geschützt. Sie war auf einer einfachen Marmorkonsole aufgestellt und gegen Erschütterungen verhältnismäßig wenig empfindlich. Größeren Einfluß auf die Nullpunktslage hatten Gewitter. Die Schwingungsdauer des Instrumentes betrug 17 Sekunden.

Zu den Mikrowaagen mit magnetischer, bzw. elektromagnetischer

[79] Mikrochemie **10**, 10 (1931).

Kompensation gehört auch ein Teil der von A. STOCK und Mitarbeiter[59] beschriebenen, zur Bestimmung der Dichte geringer Gasmengen verwendbaren „Schwebewaagen". Im Prinzip gehen all diese Waagen auf die bereits erwähnte „ASTON-Waage" zurück. Hier wie dort bestimmt man die Gasdichte aus dem Auftrieb, welchen eine am Waagebalken angebrachte Hohlkugel im entsprechenden Versuchsgas erfährt. Im allgemeinen werden zwei Gruppen von Modellen beschrieben:

1. Einfache Schwebewaagen, welche vor allem für rasches Arbeiten bestimmt sind und eine Genauigkeit von etwa 1% zulassen.

2. Präzisionsschwebewaagen, die Gasdichtebestimmungen bis $^1/_{100}$% genau erlauben. Allen Modellen liegt das in Abb. 37 schematisch dargestellte Prinzip zugrunde. Statt des Plattengehäuses von ASTON ist diese Waage in eine einfache Röhre E-E eingebaut.

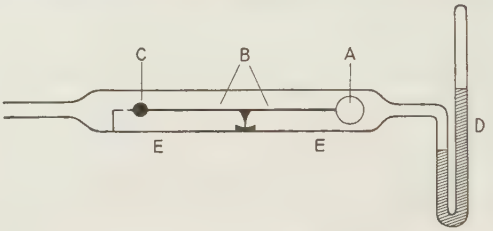


Abb. 37. Prinzip der Schwebewaage von A. STOCK und Mitarbeiter (aus Ztschr. physikal. Chem. **119**, 333; 1926).

Sie selbst besteht aus einem in der Röhre mit Glasfedern fixierbaren Gestell (in Abb. 37 weggelassen), auf welchem der gleicharmige Balken B spielt. Am rechten Balkenende ist die Hohlkugel A, links das Gegengewicht C angebracht. An Stelle einer Mittelschneide (ASTON-Waage) weisen die STOCK'schen Instrumente zwei Stahlspitzen in etwa 10 mm Entfernung rechts und links in der verlängerten Mittelachse auf, die entweder in kleinen kugelig geschliffenen Korundnäpfchen (Steinlager der Elektrizitätszähler) gelagert sind oder aber auf einem geschliffenen Glasplättchen spielen, wobei die Balkenlage durch die sogenannte „Lochlagerung" fixiert ist. Im letzteren Fall befindet sich horizontal und parallel über dem Auflageplättchen ein Metallblech mit zwei kreisförmigen Löchern, durch welche die Stahlspitzen hindurchgehen und so ein eventuelles Verlagern des Balkens verhindern.

Bei der einfachen Schwebewaage ist der Balken aus Glas, bei der Präzisionswaage wegen der geringen Temperaturempfindlichkeit und des geringen Absorptionsvermögens für Gase und Wasserdampf aus Quarz hergestellt. Durch planmäßige Untersuchung aller möglichen Fehlerquellen gelang es A. Stock und seinen Mitarbeitern, diese einfache Waage und das Meßverfahren weitgehend zu vervollkommnen. Es kann hier nur kurz auf die wertvollen Untersuchungen eingegangen werden. Als Maß für die Empfindlichkeit diente die Luftdruckänderung, welche 1 mm Zeigerausschlag hervorbrachte. Der gläserne Balken war einschließlich Zeiger und Hohlkugel 15 cm lang und wog 1½ g. Die Schwingungsdauer wurde auf 10—20 Sekunden eingestellt, da Versuche gezeigt haben, daß eine weitere Erhöhung der Schwingungsdauer keine wesentliche Empfindlichkeitssteigerung mit sich brachte. Ferner wurde überprüft, inwiefern Druckänderungen das Volumen der dünnwandigen Hohlkugel beeinflussen und wie groß die dadurch entstehenden Meßfehler sind. Danach kommen Volumsänderungen in den Meßergebnissen kaum zum Ausdruck, wenn die beiden miteinander verglichenen Gase in ihrer Dichte nicht zu stark verschieden sind. Sehr wichtig sind die bezüglich des Temperatureinflusses gemachten Erfahrungen. Abgesehen von der Einflußnahme auf die Gleicharmigkeit der Waage, sind die durch Temperaturschwankungen im Gehäuse hervorgerufenen Strömungen äußerst schädlich. Sie beeinflussen die Ruhelage der Waage umsomehr, je höher der Druck des Gases ist. Bei den hochempfindlichen Präzisionsschwebewaagen machten sich Temperaturschwankungen selbst beim Dampfdruck des Quecksilbers im äußerst weit mit der Quecksilberdampfstrahlpumpe evakuierten Gehäuse bemerkbar. Die bloße Erwärmung mit der Hand genügte, um die Hohlkugel zum Steigen zu bringen. Präzisionsmessungen wurden deshalb ausschließlich bei 0^0 ausgeführt, indem die Waage als ganzes in einen mit Eiswasser gefüllten Thermostaten eingebracht wurde. Eine weitere Fehlerquelle, die die Ergebnisse stark verfälschen kann, liegt in dem Umstand, daß bei dem wiederholten Evakuieren der Apparatur Quecksilber aus dem Manometer und den Ventilen destilliert und sich auf dem Waagebalken niederschlägt. Es wurde daher vor die Waage ein Quecksilberfänger eingebaut, in welchem durch entsprechende Kühlung (—40 bis —180^0) der Dampf kondensiert und

aus dem Gas entfernt wird. Als Vergleichsgas hat sich Äthylen bewährt, das sich leicht rein darstellen und durch Kondensation mit flüssiger Luft immer wieder verwenden läßt. Besonders für exakte Messungen wird dieses Gas empfohlen, da die Dichte der Luft ziemlich großen Schwankungen (mehr als $^1/_{10}\%$) unterliegt.

Bei Gasdichtebestimmungen mit beschränkten und wechselnden Gasmengen oder wenn man, wie bei Atomgewichtsbestimmungen, die Dichte des selben Gases bei verschiedenen Drucken messen muß, ergibt sich die Notwendigkeit, die Nullage durch Änderung des Gegengewichtes C oder durch Auflage von Zusatzgewichten fortwährend neu einzustellen. Da dies nur durch umständliches und zeitraubendes Öffnen des Gehäuses möglich wäre, bedeutet die „magnetische Nullpunktsregelung" eine große Hilfe. In dem Waagebalken ist ein magnetisierter Stahldraht eingeschlossen und die Einstellung des Nullpunktes durch Nähern oder Entfernen eines zweiten Stabmagneten bewirkt.

Die Meßgenauigkeit, der nach dem Prinzip von ASTON arbeitenden Waagen, hängt in erster Linie von der Genauigkeit der Manometerablesung, die infolge der schwankenden Oberflächenverhältnisse bei verschiedenen Gasen selten über $^1/_{10}$ mm hinausgeht, ab. Diese Erfahrungen führten dazu, den Magnetismus nicht nur für die Nullpunktsregelung, sondern unmittelbar zur Wägung selbst zu benutzen, indem als Maß für den Auftrieb die zur Zurückführung der Waage in die Nullstellung erforderliche magnetische Kraft verwendet wird. Dabei sind zwei Bauprinzipien möglich. Es läßt sich die magnetische Kraft durch die Stellung eines verschiebbaren Dauermagneten zur Waage oder aber bei Verwendung eines Elektromagneten durch die Stromstärke ermitteln. Im ersten Falle wurde für eine Reihe von Stellungen des verschiebbaren Magneten die zugehörigen Luftdrucke festgestellt und in einer Eichkurve aufgenommen, wobei als Nullmarke jene Magnetstellung gewählt wurde, bei der die Waage unter dem Luftdruck 0 die Nullage einnimmt. Da eine Änderung der Nullstellung der Waage die Eichkurve wertlos machen würde, war ein zweiter „Ausgleichsmagnet" notwendig, mit dem die Ruhelage beim Druck 0 jederzeit eingestellt werden konnte. Die Eichkurve ist von „Luftdruck" jederzeit auf „Gasdichte" umzustellen. Die Meßgenauigkeit beträgt bei dieser Anordnung etwa 1%, doch ist die

Ausführung der Gasdichtebestimmung äußerst einfach und dauert nur wenige Sekunden.

Eine wesentlich höhere Genauigkeit kann man mit Hilfe eines Elektromagneten erzielen. Die Stromstärke ist dabei dem auszugleichenden Auftrieb und mithin der Gasdichte proportional. Die Luftdruck-Stromstärke-Eichkurve der Waage zeigt dabei einen (praktisch annähernd) geraden Verlauf. Wegen dieser Proportionalität ist es nicht nötig, die Waage mit einem Ausgleichsmagneten wirklich auf 0 einzustellen. Es genügt, die Milliamperezahl zu bestimmen, welche notwendig ist, um die Waage im Vakuum auf 0 einzustellen, und bei der Messung diese Zahl von der abgelesenen in Abzug zu bringen. Die Anwendung dieses elektromagnetischen Kompensationsverfahrens hat noch den Vorteil, bei Messungen unter Atmosphärendruck die Schwankungen von Temperatur und Barometerstand durch Einschaltung eines Brückenwiderstandes in den Stromkreis ausschalten zu können. Die Korrektion der Gasdichte auf Normaldichte (0°, 760 mm Druck) ist durch entsprechende Einstellung dieses Widerstandes sehr einfach durchzuführen. Bei passender Regelung des durch diese Brücke fließenden Stromanteiles läßt es sich erreichen, daß der das Galvanometer durchfließende Strom im gleichen Verhältnis geändert wird, wie sich die aufgefundene und die Normalgasdichte unterscheiden.

Die Schwebewaage mit elektromagnetischer Kompensation wurde wegen ihrer vielen Vorzüge durch G. Ritter [80], dem Mitarbeiter A. Stock's, und E. Lehrer und E. Kuss [81] für den Gebrauch in Industrielaboratorien entsprechend ausgebaut. Die Versuche der letzteren zielten hauptsächlich darauf hin, die Empfindlichkeit der Waage von A. Stock und G. Ritter gegen äußere Magnetfelder durch Einbau eines astatischen Magnetpaares an Stelle eines einzelnen Magneten herabzusetzen. Dies hatte vollen Erfolg. Außerdem wurden die Stahlspitzen wegen der geringeren Empfindlichkeit gegen Erschütterungen wieder durch Schneiden ersetzt, wo-

---

[80] Beschrieben durch A. Stock, Ztschr. physikal. Chem. **139**, 47 (1928); D.R.P. 436593 „magnetische Waage".

[81] Ztschr. physikal. Chem. **163**, 73 (1932).

durch die Waage in bezug auf den Aufstellungsort nicht anspruchsvoller ist als eine gute Analysenwaage [82].

Eine der besprochenen Waagen besaß folgende Eigenschaften:

Schwingungsdauer 11 Sekunden, Ausschlag für 0,01 mA Spulenstrom 1,68 Skalenteile. Gasdichteänderung zur Kompensation des Ausschlages für 1 mA Spulenstrom: $6{,}9 \cdot 10^{-6}$ g/cm³ (4,37 mm Hg Luftdruck).

Empfindlichkeit (Gasdichteänderung für 1 Skalenteil Ausschlag): $4{,}1 \cdot 10^{-8}$ g/cm³. (0,026 mm Hg Luftdruck bei 20° C).

Der Regelbereich des Nullstellungsmagneten betrug etwa $\pm\ 8 \cdot 10^{-5}$ g/cm³ entsprechend $\pm$ 50 mm Hg Luftdruck.

Die Sorptionswaage von I. W. McBain und H. G. Tanner [83] zur Bestimmung von Oberflächenfilmen (Toluoldämpfe an Platin) stellt eine Modifikation der Stock'schen elektromagnetischen Waage dar. Die Hauptänderungen beziehen sich auf die Lagerung des Balkens und die elektromagnetische Anordnung. An Stelle der Stahlspitzen treten Karborundumkristallnadeln, die einerseits wegen ihrer Härte eine größere Widerstandsfähigkeit gegenüber Erschütterungen und andererseits keinerlei magnetische Eigenschaften aufweisen. An Stelle des Gleichstromes wird Wechselstrom verwendet. Das als Ausgleichsmagnet dienende Weicheisenstück befindet sich im elektromagnetischen Feld in konstantem Gleichgewicht und zeigt nur einen geringen Rest von remanentem Magnetismus, so daß der Einfluß von magnetischen Störungen (Erdmagnetismus, Maschinen etc.) vermindert ist.

Der Waagebalken wurde aus einem 1,1 mm dicken und 22 cm langen Quarzstäbchen hergestellt, das an Stelle der Mittelachse im rechten Winkel zwei 4 mm lange Seitenarme aus dem selben Material trug. An deren Enden waren die Karborundumkristallspitzen mit Pyrexglas als Kitt angeschmolzen. Oben an die Mittelachse wurde ein Quarzröhrchen mit einem Stück Weicheisendraht befestigt. Die Platinbleche zur Bestimmung der Oberflächenadsorption wurden direkt an die Enden des Balkens gekittet. Die Karborundumspitzen des fertigen Waagebalkens ruhten auf einer Platte aus optisch geschliffenem geschmolzenen Quarz. Unter dem

[82] Bezugsquelle: R. Fuess, Berlin-Steglitz.

[83] Proc. Roy. Soc. London (A) **125**, 579 (1929).

Waagebalken und ein wenig seitlich vom vertikalen Weicheisenstück des Balkens war eine scheibenförmige Drahtspule in horizontaler Lage angebracht, durch die im Stromkreis mit einem regulierbaren Widerstand von 330 Ohm und dem Milliamperemeter Wechselstrom (110 Volt, 60 Perioden) geschickt wurde. Die Waage war auf einem im Kellergeschoß fundamentierten Pfeiler aufgestellt. Sie war gegen magnetische Störungen wenig empfindlich. Maschinen mit Wechselströmen mußten jedoch wegen des Induktionseffektes ferngehalten werden. Die Nullage der Waage wurde mit Hilfe einer kleinen Blase an einem Ende des Waagebalkens und mit einem davor aufgestellten Kathetometer mit Fadenkreuz bestimmt. Bei einer Schwingungsdauer von 10 bis 15 Sekunden betrug die absolute Genauigkeit $4 \cdot 10^{-9}$ g, die Belastbarkeit bis zu 0,3 g. Bezüglich der Herstellung des Instrumentes sei auf die Originalarbeit verwiesen.

Anhangsweise sei erwähnt, daß H. KRUSPE [84] bereits im Jahre 1898 eine Präzisionswaage mit elektromagnetischer Meßeinrichtung zum Patent angemeldet hat, wobei das Prinzip des Elektrodynamometers Verwendung fand. An Stelle der am Balken befestigten Magnetnadel tritt hier eine zweite kleinere Spule, die ebenfalls vom Strom durchflossen und durch das darunter angebrachte Solenoid angezogen wird. An dieser Stelle sei auch die für magnetochemische Untersuchungen bestimmte magnetische Mikrowaage von E. WEDEKIND [85] angeführt. Sie beruht auf dem von P. PASCAL [86] angegebenen Grundprinzip und besteht im wesentlichen aus einer Mikrowaage der Firma SARTORIUS [87], bei der das linke Gehänge durch einen langen Kokonfaden ersetzt ist, der durch eine entsprechende Bohrung des Waagengehäuses in das Feld eines unterhalb des Gehäuses angebrachten starken Elektromagneten hängt, und zur Aufnahme des Meßröhrchens für die Substanz dient.

---

[84] D.R.P. Nr. 102936 (27. Jänner 1898), Zeichnung u. Beschreibung siehe Patentblattauszüge 1899, S. 541.

[85] Ztschr. angew. Chem. **41**, 771 (1928).

[86] Compt. rend. Acad. Scienc. **150**, 1054, 1544 (1910).

[87] Wird von dieser Firma komplett geliefert.

V. *Instrumente vom Typus des* Ehrenhaft*'schen Schwebekondensators* [88].

Eine Grenzleistung im Erfassen kleinster Massenteilchen weisen die Instrumente nach dem Prinzip des „Schwebekondensators" auf, die Massenbestimmungen bis zu einer Genauigkeit von 10^{-15} g gestatten. Wie F. Ehrenhaft zeigen konnte, sinkt ein im Gasraum befindliches Teilchen unter dem Einfluß der Schwere nicht mit beschleunigter, sondern mit gleichförmiger Geschwindigkeit, da der Schwerkraft die Reibungskräfte am Gas entgegenstehen und in unmeßbar kurzer Zeit ein Gleichgewichtszustand zwischen beiden Kräften zustande kommt. Man kann nun die Größe der angreifenden Kraft und damit die Masse des Teilchens aus seiner Geschwindigkeit berechnen (dynamische Kraftmessung). Eine zweite Möglichkeit der Massenbestimmung ist dann gegeben, wenn der auf das Teilchen wirkenden Schwerkraft eine zweite veränderliche und meßbare Kraft entgegengesetzt werden kann, die so abgestimmt wird, daß das Teilchen in Ruhe bleibt (statische Kraftmessung). Auf diesem Prinzip beruht der „Schwebekondensator". Ein Teilchen bekannter Ladung befindet sich im elektrostatischen Feld zweier horizontaler Kondensatorplatten, wobei deren Polung so gewählt ist, daß die obere Platte eine der Teilchenladung entgegengesetzte Ladung erhält, das Teilchen also der Schwerkraft entgegen nach oben gezogen wird. Das Potential wird nun so lange geändert, bis das Teilchen keinerlei Bewegung mehr ausführt und aus diesem die Teilchenmasse berechnet. Das Instrument besteht in der Hauptsache aus zwei als Kondensatorplatten wirkenden Messingplatten, die einen sehr kleinen Gasraum luftdicht abschließen. Mit Hilfe von Zuführungshähnen kann das die Teilchen tragende Gas (Luft, Stickstoff etc.) eingelassen werden. Der im Gesichtsfeld eines Mikroskopes stehende Teil des Gasraumes wird scharf beleuchtet (Dunkelfeldprinzip). Im Okular des Mikroskopes befindet sich ein Netzmikrometer zur Beobachtung des Weges, bzw. der Ruhelage der Teilchen.

Über die praktische Ausführung solcher Messungen gibt die

[88] D. Konstantinowsky, zusammenfassender Bericht und Literatur in Naturwiss. **6**, 429, 448, 473, 488 (1918); vgl. a. Physikal. Ztschr. **21**, 685 (1920); H. Rohmann, Ztschr. Physik **17**, 253 (1923).

Arbeit P. P. Koch und B. Kreis[89] Auskunft, welche auf diese Art die Massenänderung von Silberhalogeniden bei intensiver Belichtung studiert haben. Die Berechnung der Masse geschah auf Grund der Beziehung $m \cdot g = n \cdot e \cdot E$, wobei m die Masse, g die Schwerebeschleunigung, $n \cdot e$ die Ladung und E das gemessene Potential bedeutet. Um die Ladung der schwebenden Körner bestimmen zu können, war eine Umladung der Körner notwendig. Dazu diente eine durch einen Induktor betriebene kleine Röntgenröhre, die sich in etwa 20 cm Abstand vom Kondensator befand. Die Schwebefeldstärke wird am genauesten durch Messen der Steig- und Fallgeschwindigkeit bei etwas zu großer, bzw. zu kleiner Feldstärke und graphische und rechnerische Interpolation gewonnen. So läßt sie sich auf einige Promille genau ermitteln. Die Spannung für die beiden Kondensatorplatten wurde Akkumulatoren entnommen und konnte mit Hilfe einer Potentiometerschaltung im Bereich von 500 bis 750 Volt geändert werden. Zur Ablesung der Spannung diente ein Präzisionsvoltmeter, bei dem ein Skalenteil 2 Volt entsprach.

An den Schluß des Referats sei eine Tabelle von F. Emich gestellt, die in übersichtlicher Form den Anwendungsbereich und die Leistungsfähigkeit der wichtigsten Waagentypen angibt[90].

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Hofrat Emich für seine wertvollen Ratschläge herzlichst zu danken. Ebenso fühle ich mich den Herren Kollegen und Firmen, die mich bei meiner Arbeit unterstützten, zu Dank verpflichtet.

[89] Ztschr. Physik **32**, 384 (1925); vgl. a. H. Rohmann, Ztschr. Physik **17**, 253 (1923).

[90] Mikrochemie **10**, 221 (1931).

Jahr	Instrument, Methode	Maximale Belastung	Genauigkeit in g		Zahl der Moleküle*)
			absolut	relativ	
—	Gew. Analysenwaage . .	200	10^{-4}	5×10^{-7}	10^{18}
1912	Projektionsfederwaage . .	5×10^{-2}	3×10^{-5}	6×10^{-4}	3×10^{17}
1912	Waage von Hartmann & Braun	6×10^{-3}	5×10^{-6}	8×10^{-4}	5×10^{16}
1906	Kuhlmannwaage	20	10^{-6}	5×10^{-8}	10^{16}
1902	Nernstwaage	10^{-1}	10^{-6}	10^{-5}	10^{16}
1912	Radiumwaage	2×10^{-2}	10^{-8}	5×10^{-7}	10^{14}
1916	Elektromagnetische Waage	5×10^{-3}	5×10^{-9}	10^{-6}	5×10^{13}
1929	Waage von McBain und Tanner	3×10^{-1}	3×10^{-9}	10^{-8}	3×10^{13}
1909	Waage von Steele und Grant	—	10^{-9}	—	10^{13}
1914	Waage von H. Pettersson	2×10^{-1}	2×10^{-10}	10^{-9}	2×10^{12}
1925	Instrument von P. P. Koch	3×10^{-11}	$\sim 10^{-13}$	3×10^{-3}	10^{9}
1920	Instrument von Ehrenhaft und Konstantinowsky (Schwebekondensator) .	—	$\sim 10^{-15}$	—	10^{7}

*) Mittleres Molekulargewicht 100, N $\sim 10^{24}$.

Mitteilungen über Vorträge mikrochemischen Inhalts etc.

Bericht über die 91. Tagung der American Chemical Society, Kansas City, Missouri, 13.—17. April 1936. (Mikrochemie.)

(Eingelangt am 2. Mai 1936.)

Da die mikrochemischen Analysenmethoden von so allgemeiner Anwendbarkeit auf allen wichtigeren Gebieten der chemischen Forschung und Analyse sind, wurde im Februar 1936 vorerst die Gründung einer mikrochemischen Abteilung in der American Chemical Society beschlossen, welche sich im Falle eines intensiveren Interesses zu einer selbständigen Gruppe in der A.C.S. entwickeln soll. Unter der Leitung des Vorsitzenden, Dr. A. A. Benedetti-Pichler, New York University, fand am 15. April 1936 die erste öffentliche Zusammenkunft dieser neuen Abteilung in Kansas City anläßlich der 91. Tagung der A.C.S.[1] statt. Der Vorsitzende konnte ungefähr 70 Teilnehmer an der Vormittagssitzung begrüßen und dankte in seinen einleitenden Worten nicht nur den Rednern für die Vorbereitung der Arbeiten, sondern auch allen jenen, die sich durch ihr Interesse an mikrochemischen Arbeiten direkt und indirekt an der Neugründung der mikrochemischen Abteilung beteiligt hatten, für ihre Unterstützung.

An die einzelnen Vorträge und Referate, über die im folgenden kurz berichtet werden soll, schlossen sich anregende Diskussionen an.

A. A. Benedetti-Pichler, Washington Square College, New York University. „Eine kritische Besprechung der Probleme in der quantitativen Analyse."

Die Gründung einer mikrochemischen Abteilung in der A.C.S. zeugt dafür, daß sich die mikrochemischen Methoden nach einigem Widerstreben langsam auch in den U.S.A. allgemeine Anerkennung errungen haben. Es darf aber nicht vergessen werden, daß dieser Widerstand und die damit verbundene kritische Einstellung der Gesamtheit sehr fördernd für eine besonders sorgfältige Entwicklung von korrekten mikrochemischen Methoden waren. Da diese kritische Einstellung möglicherweise nunmehr etwas mehr zurücktreten dürfte, scheint eine Besprechung der Fehlerquellen und der Fehlerberechnung in den analytischen Methoden berechtigt und wünschenswert, ganz besonders auch deshalb, weil in den verfeinerten Methoden der Mikroanalyse eine ganze Reihe von Faktoren berücksichtigt werden muß, welche beim Arbeiten mit großen Substanzmengen weniger ausschlaggebenden Einfluß hatten.

Die Anwendung von statistischen Methoden erlaubt die Trennung der verschiedenen störenden Einflüsse voneinander und hilft, dieselben zahlenmäßig zu erfassen. Genaue Methoden, die einen konstanten (methodischen) Fehler haben, aber gut reproduzierbare Werte ergeben, sind im allgemeinen anstrebenswerter, als absolut genaue Methoden mit einem geringeren Grad von Reproduzierbarkeit.

---

[1] Vergl. Bericht über die 89. Tagung. Mikrochemie, 18, 112 (1935).

Bestimmungsverfahren, welche als allgemein gültige Methoden Anwendung finden sollen, müssen daher durch eine Reihe von Analysen mit bekannten Proben überprüft werden. Demgemäß soll man in den Veröffentlichungen auch Angaben finden über die Anzahl der Bestimmungen, das arithmetische Mittel der Ergebnisse, den mittleren Fehler des Mittelwertes und, wenn möglich, den theoretischen Wert der zu messenden Größe. Das arithmetische Mittel einer Reihe von Bestimmungen erlaubt die Ausschaltung eines zufälligen Fehlers der Einzelbestimmung und eine bessere Untersuchung des (eventuellen) methodischen Fehlers.

Der Einfluß der Fehler auf die zu messende Größe kann ganz allgemein behandelt werden, da bei der Berechnung aller quantitativen Analysen dieselben Grundformeln zur Anwendung gelangen. Da das Resultat proportional der gemessenen Größe ist, so rufen die relativen Fehler dieser Mengen entsprechende relative Abweichungen im Resultate hervor. Wenn man den Gesamteinfluß der Fehler der gemessenen Mengen auf das Schlußergebnis betrachtet, so kann man zeigen, daß der größte relative Fehler und die Arbeitsweise mit der schlechtesten relativen Präzision gewöhnlich die Genauigkeit und Präzision (Reproduzierbarkeit) der Ergebnisse bestimmen.

Die Zweckmäßigkeit der Anwendung von statistischen Methoden in der quantitativen Analyse wird an den Beispielen der Empfindlichkeit der mikrochemischen Waage, der Genauigkeit von volumetrischen Apparaten, der Analyse von Natriumkarbonat und der Bestimmung von Aluminium gezeigt.

Otto F. Steinbach, Hartwick College, Oneonta, N. Y. „Mikrochemische Methoden im Unterrichte der qualitativen Analyse." Vorgetragen von W. R. Kirner.

Die Frage, ob mikrochemische Analysenmethoden in die Laboratoriumsübungen der qualitativen Analyse eingeführt werden sollen, bedarf sorgfältiger Überlegung. Die Untersuchungen an Makromethoden und Mikromethoden wurden mit den Studenten selbst an den sogenannten „unbekannten Proben" ausgeführt. Zuerst werden die Makromethoden unterrichtet und die Niederschläge, die im Laufe der Analyse erhalten werden, zur gleichen Zeit auch unter dem Mikroskop beobachtet. Die chemisch-mikroskopische Analyse hat sich in diesem Zusammenhang als besonders zweckmäßig erwiesen. Dieselben Trennungsverfahren werden dann mit Halbmikromethoden und Mikromethoden durchgearbeitet, alle Resultate gesammelt und sorgfältig statistisch ausgewertet. Es zeigt sich, daß unabhängig von der angewandten Methode (Makro- oder Mikro-) die Fehlergebnisse im Durchschnitt 13% betragen, so daß man im allgemeinen die chemischen Trennungsverfahren und nicht die in Anwendung gebrachten Substanzmengen für die Fehler verantwortlich machen muß. Ein geeignetes Schema für den Unterricht der Mikroanalyse wird kurz besprochen.

F. T. Jones und C. W. Mason, Cornell University, Ithaca. „Tetraäthylammoniumjodid als Reagens für die mikroskopische qualitative Analyse des Antimon und Wismut." Vorgetragen von C. W. Mason.

Tetraäthylammoniumchlorid und festes Kaliumjodid geben charakteristische kristalline Niederschläge mit Antimon und Wismut. Um die Bildung von Mischkristallen zu verhindern, wird das Antimon als $SbCl_3$ durch Destillation

in der Gaskammer abgetrennt oder durch Abdampfen mit Salpetersäure in das fünfwertige Antimon verwandelt. Das letztere bildet violette hexagonale Platten, während Wismut gelbe Rhomboeder formt. Die vorhergehende Trennung scheint von Wichtigkeit zu sein und beeinflußt natürlich die Empfindlichkeit des Nachweises, welche ebenso wie die störenden Elemente angegeben wird.

W. R. Kirner, Coal Research Laboratory, Carnegie Institute of Technology, Pittsbourgh. „Die direkte Mikroanalyse des Sauerstoffes in organischen Substanzen durch Hydrierung. I. Die Analyse von reinen Substanzen, welche Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten."

Die Methode von Ter Meulen für die Bestimmung von Sauerstoff in organischen Substanzen wird auf kleinere Substanzmengen umgearbeitet und die in dieser Umänderung verwendeten Apparate, Arbeitsmethoden und Ergebnisse beschrieben. 3 bis 10 mg der Probe werden in einem Strom von Wasserstoff, der einen Reinigungsapparat passiert hat, verbrannt, und zwar wie in allen Mikroverbrennungen verhältnismäßig langsam. Die Zersetzungsprodukte werden über ein Nickeldrahtnetz, welches auf eine Temperatur von 900° C angeheizt ist, geleitet und gelangen von dort zu dem eigentlichen Katalysator (eine 2% Thorium-Nickel-Mischung), an welchem die Hydrierung stattfindet. Das gebildete Wasser wird in wasserfreiem Kalziumsulfat absorbiert und gewogen. Leerversuche werden unter den gleichen Bedingungen durchgeführt und der Wasserwert, der gewöhnlich zwischen 0.020 bis 0.035 mg beträgt, bestimmt. Dieser Wert ist von der Gesamtmenge des durch den Apparat geleiteten Wasserstoffes abhängig. Sieben verschiedene Substanzen mit einem Sauerstoffgehalt von 4 bis 51% werden analysiert und die Resultate angegeben, die eine Präzision und Genauigkeit von 0.1% aufweisen. Die Dauer für eine Analyse beträgt ungefähr 2 Stunden, kann aber durch Serienversuche abgekürzt werden.

R. T. Milner und Mildred S. Sherman, Bureau of Chemistry and Soils, U.S. Department of Agriculture, Washington. „Organische Mikroanalyse. I. Stickstoffbestimmung nach der Dumas-Methode." Vorgetragen von Urner Liddel.

Für die Stickstoffbestimmung wird ein Apparat verwendet, der vollkommen aus Glas angefertigt ist. Die erforderliche Kohlensäure wird einem Kipp-Gasentwickler entnommen, dessen Säure durch einen zweiten Kohlensäureentwickler vor Verunreinigung mit Luft geschützt wird. Besonders wichtig ist die neue Form des Azotometers, welches den Hahn am oberen Ende der Meßröhre vermeidet und durch einen eingeschliffenen Glasstopfen ersetzt, der mit Quecksilber abgedichtet wird. Dies verbilligt den Apparat, die Eichung der Einteilung an der Meßröhre wird erleichtert und die Einteilung kann von der Nullmarke an abgelesen werden (wichtig für den Leerversuch). Auch die Vermeidung des Schmiermittels für den Hahn ist vorteilhaft. Alle Fehler in der Methode werden genauestens studiert, größenordnungsgemäß bestimmt und in Rechnung gesetzt, wodurch ohne einen größeren Zeitaufwand die Genauigkeit der Methode beträchtlich erhöht wird. Die von J. B. Niederl und O. R. Trautz schon früher durchgeführten genauen Untersuchungen über die verschiedenen Fehler konnten weitestgehend bestätigt werden.

Joseph B. Niederl, Otto R. Trautz und Albert A. Plentl, Washington Square College, New York University. „Die Mikro-Molekulargewichtsbestimmung nach der Dampfdichtemethode." Vorgetragen von J. B. Niederl.

Die von J. B. Niederl und Mitarbeitern entwickelte Methode für die Bestimmung von Molekulargewichten aus der Dampfdichte (aufgebaut auf den Grundlagen der Viktor Meyer- und Hofmann-Methoden) wird auf höher siedende Flüssigkeiten und feste Substanzen angewendet. Es hat sich hierbei als zweckmäßig erwiesen, den durch viele Bestimmungen bei niedrigeren Temperaturen erprobten birnenförmigen Apparat mit einem speziellen Heizmantel zu umgeben, in welchem eine konstant siedende Flüssigkeit das Einhalten einer konstanten Endtemperatur über eine längere Zeit gestattet. Dies umgeht alle Schwierigkeiten, die sich aus den Unvollkommenheiten eines Metallheizbades (wie Undurchsichtigkeit, Festlegen am Apparat usw.) ergeben. Der Apparat ist leicht zu handhaben, kann sehr leicht gereinigt werden, ist verhältnismäßig billig und gestattet zur gleichen Zeit die Beobachtung des Siede- und Kondensationspunktes der Substanz. Die feste oder flüssige Probe wird in Kapillaren gewogen (5 bis 10 mg) und in den Apparat eingeworfen, der dann bis zu dem Ende der horizontalen Austrittskapillare mit reinem und trockenem Quecksilber gefüllt wird. Der Apparat wird auf die Siedetemperatur der Heizflüssigkeit gebracht, welche mindestens 10° über dem Siedepunkt der Substanz liegen soll. Das durch den Dampf ausgetriebene Quecksilber wird in einem Zentrifugierrohr aufgefangen und gewogen, wobei durch das hohe spezifische Gewicht des Quecksilbers eine außerordentlich genaue Volumsbestimmung erzielt wird. Durch Ausführung eines Leerversuches unter denselben Bedingungen wie der wirkliche Versuch werden gewisse Korrektionen angebracht, die dann im wirklichen Versuch berücksichtigt werden. Die Ergebnisse lassen sich in jeder Hinsicht mit den bekannten Methoden der Molekulargewichtsbestimmung vergleichen (± 2%). Die Durchführung einer Bestimmung war im Film aufgenommen worden und wurde dann vorgeführt.

Ralph H. Müller, Washington Square College, New York University. „Eine kritische Besprechung der ‚kolorimetrischen Analyse'." Vorgetragen von A. A. Benedetti-Pichler.

Das Erscheinen immer umfangreicherer Literatur und der allgemeine Gebrauch kolorimetrischer Methoden im Laboratorium zeigen das ansteigende Interesse für diesen Zweig der quantitativen Analyse. Zwei prinzipielle Entwicklungsrichtungen können festgestellt werden, a) die Aufnahme von allgemein anerkannten Methoden für die angewandte Chemie, und b) die Suche nach neuen spezifischen organischen Reagenzien. Es existieren für viele Fälle schon zu viele kolorimetrische Methoden (unter 20 für Kupfer waren 6 vollkommen ausreichend und zufriedenstellend). Unvollkommen definierte Reagenzien, wie Harze, Pflanzenextrakte usw. stellen eher einen Rückschritt dar. Es muß unbedingt eine gewisse Übereinstimmung zwischen Schnelligkeit und exakter wissenschaftlicher Begründung bestehen. Alle bisherigen Verfahren werden mit den neuesten Entwicklungen in den physikalischen Methoden überprüft, besonders der Gebrauch von Spektrophotometern und photoelektrischen Kolorimetern wird anempfohlen.

Jedes System, das dem BEER'schen Gesetz folgt, wird auch in anderer Hinsicht den Ansprüchen genügen. Es soll daher keine empirische Eichung erfolgen, wenn eine deutliche Abweichung zu beobachten ist. Es hat sich zu oft gezeigt, daß bei weiterem Studium die Vernachlässigung gewisser Arbeitsbedingungen, wie p_H, Katalyse usw., als der schuldtragende Faktor erkannt werden mußte.

Da die Mikromethoden in vielen Fällen erst die Fehler anerkannt guter Makromethoden gezeigt haben, ist es nicht überraschend, daß auch kolorimetrische Methoden unerwartete Einzelheiten in den Analysen erkennen lassen. Es wird gefolgert, daß die Kolorimetrie gleich genau ist als wie die Gewichts- oder Maßanalyse. Störungen müssen auch hier wie überall studiert und dann verhindert werden.

RALPH H. MÜLLER und MARY HELEN MCKENNA, Washington Square College, New York University. „Photoelektrische Kolorimetrie. VIII. Das Stärke-Jod-System." Vorgetragen von BEVERLY L. CLARKE.

Die Jod-Stärke-Reaktion ist trotz der zahlreichen Untersuchungen auf diesem Gebiete noch ungeklärt und ihre Anwendung für die kolorimetrische Analyse ist daher begrenzt. Chemische Schwierigkeiten in diesem System, wie Abhängigkeit von den Konzentrationen der Stärke, des Jods, des Jodides, von dem Gesamtvolumen und von der Temperatur rufen dieselbe Verwirrung hervor wie ungeeignete Methoden für die Farbmessung. Die Anwendung von spektrophotometrischen Methoden in Vereinigung mit photoelektrischer Messung hat viele Einzelheiten geklärt. Es werden photoelektrische Titrationen in gelbem Lichte ausgeführt, wobei das Jod zur Stärke-Jodid-Lösung zugesetzt wird. Die lineare Abhängigkeit zeigt die Gültigkeit des BEER'schen Gesetzes an. Die gefundenen Gesetzmäßigkeiten können in gleicher Weise auch auf Messungen mit dem DUBOSC-Kolorimeter übertragen werden. Die einfachen aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten erlauben es, den Einfluß aller veränderlichen Größen, wie Salzkonzentration, Verdünnung usw., in Abhängigkeit von zweckmäßig gewählten Konstanten auszudrücken.

Es wird erwartet, daß wichtige theoretische Erfahrungen aus diesen Untersuchungen abgeleitet werden können. Für weitere Versuche wird an Stelle von Stärke die besser definierte β-Amylose gewählt.

Nach Beendigung des offiziellen Programmes zeigte Dr. A. A. BENEDETTI-PICHLER einen Film vor, welcher zur Erleichterung des Unterrichtes von mikrochemischen Methoden für größere Klassen am Washington Square College, New York University, von ihm aufgenommen worden war. Der Film, der die Trennung der ersten Gruppe im allgemeinen qualitativen Gange (Ag, Hg^I, Pb), das Arbeiten auf dem Objektträger, sowie die Sublimation von Objektträger zu Objektträger und die Beobachtung unter dem Mikroskop zeigt, wurde mit Interesse aufgenommen.

Außerhalb der mikrochemischen Abteilung wurde noch eine Reihe von Vorträgen in anderen Abteilungs- und Gruppensitzungen gehalten, die mikrochemische Methoden beinhalteten. Diese sind hier nur im Titel angeführt.

ROSCOE H. SAWYER: Die Photomikrographie von Pigmenten im nahen Ultraviolett.

James H. Crowdle und Edward J. Zimmer: Eine systematische mikrochemische und makrochemische qualitative Analyse von anorganischen Pigmenten, welche in der Farbenindustrie verwendet werden.

C. T. Kasline und M. G. Mellon: Kolorimetrische Vergleichslösungen. VII. Eine spektrophotometrische Untersuchung wässeriger Lösungen der Salze von den Elementen 23 bis 29.

Charles F. Fryling und Fay V. Tooley: Die Bildung von Wasserstoffperoxyd im Silber-Reduktor. Eine mikroanalytische Methode für Eisen.

V. R. Damerell und P. Spremulli: Die flächenmäßige Schätzung kleiner Mengen von Sulfat als Bariumsulfat.

Edward Wichers, M. Wojciechowski und F. W. Schwab: Die Bestimmung kleiner Mengen von Wasser in Äther.

M. Wojciechowski und F. W. Schwab: Die Bestimmung kleiner Mengen von Wasser in Benzol und Toluol.

Farrington Daniels: Eine empfindliche Waage für die Messung der Dichte von Kohlensäure mit besonderer Berücksichtigung des Isotopen-Verhältnisses.

John H. Yoe: Organische Reagenzien in der Kolorimetrie.

B. L. Clarke und H. W. Hermance: Papier und Textilfasern als Träger für analytische Reaktionen (elektrographische Verfahren, Niessner's Abdruckverfahren.

Herbert K. Alber, New York.

NEW YORK-NEW JERSEY SECTION OF THE MICROCHEMICAL SOCIETY.

The New York-New Jersey Section of the Microchemical Society held its regular meeting April 30, 1936. Dr. Joseph Niederl, Vice-chairman, was in charge of the meeting in the absence of Dr. W. F. Whitmore, Chairman.

Dr. A. A. Benedetti-Pichler gave a short resume of the meeting of the Microchemical Section of the American Chemical Society held in Kansas City, Mo., April 17, 1936.

A very interesting and instructive talk was made by Mr. Thomas A. Wright on "The Spectroscope and What We Can Expect From It". Mr. Wright explained the methods of determining minute quantities of elements spectrographically. In his work carbon, and occasionally metallic, electrodes are used. Both the advantages and limitations were mentioned concerning quantitative spectroscopy. The main disadvantage was attributed to the fact that it was almost impossible to obtain absolutely pure reagents. Several interesting examples of rapid analyses were cited.

After the talk by Mr. Wright a short business meeting was held. A "Constitution for the New York-New Jersey Section of the Microchemical Society" was adopted. The nominating committee named the following to serve during the 1936—37 period. Dr. Beverly L. Clarke of the Bell Telephone Laboratories, Chairman; Dr. G. L. Royer, of the Calco Chemical Co., Vice-chairman; and Mr. J. T. Bryant, Washington Square College, New York University, Secretary. These were elected by acclamation.

J. T. Bryant, Secretary.

AUSBILDUNG FÜR MIKROCHEMISCHE ARBEITEN

An nachstehenden Hochschulen besteht unter der Leitung von Professoren, Dozenten und Assistenten die Möglichkeit eines Unterrichtes, bezw. einer Information für mikrochemische Spezialgebiete.

ÖSTERREICH:

GRAZ:

Institut für anorganische und physikalische Chemie an der Technischen Hochschule (ehemals Institut Hofrat Prof. Dr. F. EMICH).

Prof. Dr. A. DADIEU zusammen mit Ing. H. KAMMERER: *Qualitative anorganische Mikroanalyse.* 14-tägig, alljährlich zu Ende des Sommersemesters.

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.

Prof. Dr. H. LIEB im Vereine mit den Assistenten Dr. A. SOLTYS und Dr. M. K. ZACHERL: *Mikrochemisches Praktikum unter besonderer Berücksichtigung der quantitativen organischen Mikroanalyse nach Pregl.* Lab.-Taxe 40 Schilling. 2—3mal jährlich.

Institut für pharmazeutische Chemie der Universität.

Prof. Dr. A. ZINKE: *Mikrochemische Kurse* (in den Osterferien und im Monat September auch *Ferialkurse*).

Institut für Biochemie und Mikrobiologie.

Prof. Dr. F. FUHRMANN *(wird später ankündigen).*

Privatdozent Dr. J. DONAU *(wird später ankündigen).*

INNSBRUCK:

Pharmakognostisches Institut der Universität.

Prof. Dr. L. KOFLER, Privatdozent Dr. R. FISCHER, Dr. A. KOFLER: *Mikroskopisch-mikrochemische Methoden.*

WIEN:

Institut für medizinische Chemie der Universität.

Privatdozent Dr. A. FRIEDRICH: *Sämtliche Methoden der quantitativen organischen Mikroanalyse.*

Pharmakognostisches Institut der Universität.

Prof. Dr. A. MAYRHOFER: *Mikrochemie der Gifte.*

Dr. L. FUCHS und Dr. O. DAFERT: *Arzneimitteluntersuchung.*

II. Chemisches Universitätsinstitut.

Privatdozent Dr. F. FEIGL: *Anorg. und organische Tüpfelanalyse.*

Analytisches Universitätslaboratorium (Prof. A. Franke). Dr. FRIEDRICH HECHT: *Kurse über anorganische quantitative Mikroanalyse (vorwiegend Gewichtsanalyse, auch von Legierungen und Mineralien):*

a) für Studierende als einmal wöchentlich ganztägiges Praktikum (nur gegen Nachweis der entsprechenden Vorbildung und vorhergehende Anmeldung beim Institutsvorstand);

b) Einführungs- und Fortbildungskurse; Umfang und Bedingungen nach persönlicher Übereinkunft. Anmeldungen wie oben.

Institut für anorganische und chemische Technologie der Technischen Hochschule.

Privatdozent Dr. techn. Ing. M. NIESSNER: *Mikrochemische Metalluntersuchungen.*

Hochschule für Welthandel.

Privatdozent Dr. E. GRÜNSTEIDL: *Mikromethodik der Warenprüfung einschließlich der Fluoreszenzanalyse und Fluoreszenzmikroskopie.* Wien. XIX., Greinergasse 41, II/9.

DEUTSCHES REICH:

LEIPZIG:

Chemisches Laboratorium der Universität.

Prof. Dr. C. WEYGAND und Dr. HENNIG: *Organisch-mikrochemisches Praktikum.* Wöchentlich 4 Stunden. Nichtstudenten können gleichfalls solche Kurse mitnehmen, nach Anmeldung eventuell in einem mehrwöchigen ganztägigen Ferienpraktikum.

POLEN:

KRAKÓW (KRAKAU):

Jagellonische Universität.

Privatdozent Dr. techn. A. BOLLAND: *Mikrochemische Analyse.*

SCHWEIZ:

BERN:

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.

Prof. Dr. L. ROSENTHALER: *Mikrochemische Übungen zur pharmazeutischen und gerichtlichen Analyse.* Wöchentlich 2 Stunden.

TSCHECHOSLOWAKEI:

BRNO (BRÜNN):

Analytisches Institut der naturwissenschaftlichen Fakultät der Masaryk-Universität.

Prof. Dr. J. V. DUBSKY und Privatdozent Dr. A. OKÁČ: *Vorlesungen über die Anwendung organischer Reagenzien in der Makro- und Mikro-Analyse; Tüpfelanalyse; Mikroelektro- und Mikrogas-Analyse. Einzelne Methoden der qualitativen und quantitativen anorganischen und organischen Mikroanalyse.*

PRAG:

Chemisches Laboratorium der Universität.

Privatdozent Dr. K. HELLER: *Anorganisches mikrochemisches Praktikum.*
Privatdozent Dr. H. RAUDNITZ: *Organische Mikroanalyse.*

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.

Prof. Dr. Z. STARY: *Biologische und medizinisch-chemische Mikromethoden.*

NEW YORK:

Universität New York, Washington Square College und Graduate School.

Unterricht in der organischen Mikroanalyse:

Einführung der organischen Mikroanalyse an der Universität New York, Washington Square College, New York City: September 1925.
Offizieller Pflichtgegenstand (Graduate Kurs No. 202) für Vorgeschrittene am Washington Square College und Graduate School der Universität New York, New York City: Seit September 1928.
Anzahl der Studenten: etwa 20 jedes Jahr.
Leiter des organisch-mikrochemischen Unterrichtes: Prof. Dr. J. B. NIEDERL, Dr. H. K. ALBER und Assistenten.

Anorganische Mikroanalyse (Undergraduate): Offizieller Kurs Nr. 44 am Washington Square College der New York University. Eine Vorlesungsstunde und 5 Stunden Laboratoriumsübungen pro Woche durch ein Semester. Teilnehmerzahl durchschnittlich 30 Studenten. Unter der Leitung von Assistant Prof. Dr. A. A. BENEDETTI-PICHLER und Assistenten.
Sommerkurs für organische und anorganische Mikroanalyse. Die Kurse finden unter der Leitung von Dr. H. K. ALBER statt.

Fordham-Universität, New York.

Chemisches Institut; Vorstand: Rev. JOSEPH B. MUENZEN, S. J.

Einführung des Unterrichtes in der quantitativen organischen Mikroanalyse (PREGL's Methoden) an der Universität: September 1931.
Der Kurs steht unter der Leitung von Prof. Rev. FRANCIS W. POWER, S. J., umfaßt zwei Nachmittage pro Woche durch das gesamte Studienjahr und wird als Pflichtgegenstand zur Erreichung des „Master's Degree" in organischer und physiologischer Chemie gefordert.

Polytechnic Institute von Brooklyn (N. Y.).

Chemische Mikroskopie. Eine Vorlesungsstunde und 2 Stunden Laboratoriumsübungen pro Woche durch 2 Semester hindurch. Unter der Leitung von Prof. Dr. W. F. WHITMORE und Assistenten.

Sofern analoge Unterrichtmöglichkeit an anderen Orten besteht, ist die Schriftleitung nach diesbezüglicher Verständigung gern bereit, Ankündigungen an gleicher Stelle bekanntzugeben.

Bücherschau.

Die Korrosion unter Berücksichtigung des Metallschutzes. Von Prof. Dr. O. Kröhnke, Oberregierungsrat Prof. Dr. E. Maass und Dr. W. Beck. I. Band, Allgemeiner und theoretischer Teil. Mit 43 Abb. im Text. Verlag S. Hirzel, Leipzig. Geh. RM 16,—, geb. RM 17,50.

Die Verfasser hatten sich die Aufgabe gestellt, im Hinblick auf die große wissenschaftliche Bedeutung, die der Korrosionsfrage zukommt und dem zunehmenden Interesse für diese Frage, eine zusammenfassende Darstellung des Gesamtgebietes in der vorliegenden Monographie zu geben.

Der bisher erschienene erste Teil gliedert sich in „Korrosion" und „Korrosionsschutz". Nach Darstellung der wichtigsten Theorien der Korrosion und ausführlicher Behandlung des Rostprozesses, werden eingehend die Erscheinungen der Passivität der Metalle, sowie die äußeren Ursachen der Metallkorrosion durch Gase, Salzlösungen und Schmelzen, Einfluß organischer Substanzen und Mikroorganismen und besonders ausführlich die Einwirkung des elektrischen Stromes behandelt. Diese, in dem angeführten Kapitel mitgeteilten Erkenntnisse gewähren einen klaren und übersichtlichen Einblick in die Vielfältigkeit der Korrosionsursachen.

Der zweite Teil befaßt sich eingehend mit Korrosionsschutz durch metallische und nichtmetallische Überzüge. Nicht berücksichtigt, sondern bloß angedeutet, wird der Schutz durch Zusätze zum Metall selbst. Den Abschluß des Buches bildet eine fast lückenlose Zusammenstellung der Zeitschriften- und Buchliteratur.

Im Gegensatz zu anderen Werken, werden in diesem speziell die für die weitere Entwicklung der Korrosionsforschung wichtigen chemisch-physikalischen Vorgänge eingehend erörtert.

Dem Erscheinen des zweiten Bandes, der die Zerstörung der einzelnen technisch wichtigsten Metalle und Legierungen, sowie interessante, der Technik entnommene Sonderfälle enthalten soll, kann man auf Grund des vorliegenden Buches mit großem Interesse entgegensehen. Das wertvolle Werk, das vom Verlag Hirzel in mustergültiger Weise ausgestattet wurde, wird von allen Interessenten dankbar begrüßt werden. M. Niessner.

Versuch einer Elektronentheorie organisch chemischer Reaktionen. Von R. Robinson. Autorisierte Übertragung aus dem Englischen von M. Wreschner. 76 S. Lex.-8°. Verlag Enke, Stuttgart 1932 (= Sammlung chemischer und chem.-technischer Vorträge, N. F., Heft 14). Preis geh. RM 7,—; für Abonnenten der Sammlung RM 6,—.

Die moderne Theorie der homöopolaren Valenz als gegenseitige Verkettung der Atome durch Elektronenpaare ist für das organische Formelbild von großer Bedeutung, da die Elektronenbindung eine Diskussion der Feinstruktur einer chemischen Bindung in weitaus höherem Maße zuläßt als der starre Valenzstrich. Insbesondere gibt sie eine anschauliche Deutung für die Thiele'schen Partialvalenzen.

Der Verfasser legt in der vorliegenden Monographie dar, inwiefern elektronentheoretische Betrachtungen der verschiedenen Bindungsarten zur Erklärung der chemischen Reaktivität verschiedener Verbindungen herangezogen werden können. Den Überlegungen des Verfassers liegt eine Einteilung von Atomen und Atomgruppen der chemischen Verbindungen in Anionoide, d. h. Elektronenspender, und Kationoide, d. h. Elektronensucher, zugrunde. Nach einer eingehenden Besprechung der verschiedenen Arten konjugierter Systeme werden einige organische Reaktionstypen elektronentheoretisch erklärt.

Von besonderem Interesse ist die elektronentheoretische Deutung der Substitutionsregelmäßigkeiten bei aromatischen Verbindungen.

Die Monographie ROBINSONS wird jedem an diesem Gebiete interessierten Chemiker ein langwieriges Literaturstudium ersparen. Beim Lesen des Buches werden lediglich die vielen neuen Bezeichnungen und Definitionen als unangenehm empfunden, was aber an der schwierig vorzunehmenden Übersetzung der englischen Originalbezeichnungen liegen mag. P. KRUMHOLZ.

Über Sterine, Gallensäuren und verwandte Naturstoffe, Herzgifte, Hormone, Saponine und Vitamin D. Von Dr. H. LETTRÉ und Dr. H. H. INHOFFEN. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart. 1936. 320 Seiten und 2 Tafeln. Heft 29 der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Preis geh. RM 26.20, für Abonn. RM 23.—, geb. RM 28.—.

Sterine, Gallensäuren, Saponine, Herzgifte, Keimdrüsenhormone und Vitamin D sind im Beilstein noch nicht geschildert. Es ist daher für den an diesen Gebieten Interessierten eine wertvolle Hilfe, eine so mustergültige Zusammenstellung dieser überaus aktuell gewordenen Gebiete in geschlossener Form vermittelt zu bekommen. Der Zeitpunkt des Erscheinens ist auch deshalb recht günstig gewählt, da gegenwärtig ein gewisser Abschluß in den grundlegenden konstitutionellen Fragen erreicht ist; es wird jedem, der sich mit den weiteren Problemen dieser Gebiete befassen will, der gegebene, kaum entbehrliche Ratgeber sein. Es sind insgesamt 791 Zitate beigegeben. Besonders hervorgehoben zu werden verdient die klare Ableitung der Konstitutionsformeln und überhaupt des heute als gesichert geltenden Materials, da das Studium der Original-Literatur durch den Umfang und durch die zu verschiedenen Zeiten verschieden üblichen Ringbezifferungen erschwert ist. Die einzelnen Teilgebiete sind erschöpfend erörtert: man findet Darstellungsvorschriften, Testverfahren, eine Reihe von physikalischen und chemischen Konstanten, stereochemische, physiologische Erörterungen, um nur einige zu erwähnen. Da man heute mit gleichem Recht von einer Zyklopentano-perhydro-phenanthren-Chemie sprechen kann wie von einer Fett-, Eiweiß- und Kohlenhydratchemie, so wird dem in jeder Weise ganz ausgezeichneten Werk sicher auch ein breiter Leserkreis beschieden sein.

L. SCHMID.

Die Praxis des organischen Chemikers. Von L. GATTERMANN. Vierundzwanzigste Auflage. Bearbeitet von HEINRICH WIELAND. 425 Seiten, 59 Abbildungen. Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig. 1936. Preis RM 12.—.

Dieses nunmehr in 24. Auflage erschienene Buch ist so vollkom-

men, daß es für den Berichterstatter ein Genuß ist, es Seite für Seite zu lesen. Es erweist sich dem Lernenden und Lehrenden überaus anregend, da es unmittelbar von der Darstellung eines Präparats ausgehend, wertvolle Beziehungen des Teilproblems zum Ganzen aufzeigt. Die Hinweise sind immer geleitet von den modernsten theoretischen Vorstellungen, die man sich von Reaktionsverläufen macht. Ich erwähne hier z. B. die Kapitel über Diazoverbindungen, Zucker, Keto-Enol-Tautomerie. Mit deren Aufzählung soll aber die Bedeutung der vielen anderen unerwähnten nicht herabgesetzt werden. Durch Fragen und stöchiometrische Aufgaben wird der Studierende zu selbständigem Mitarbeiten angeregt; ebenso durch Hinweise auf die Anfertigung einfacher Reagenzien, wie Zinn, Aluminiumchlorid und anderer, die man gewöhnlich einfach als vorhanden voraussetzt. Die eingehende Beschreibung der meso-analytischen Methoden im Umfang von etwa 50 Seiten sei hier in einer mikrochemischen Zeitschrift besonders hervorgehoben. Daß immer der neueste Stand der Laboratoriumstechnik berücksichtigt wird, zeigt sich in der Aufnahme der chromatographischen Analyse und der Ozonisierung in diese Auflage. Bei dieser Vielfältigkeit ist gleichzeitig eine meisterhafte Beschränkung beobachtet, so daß der Raum und somit auch der Preis des Buches als gering zu bezeichnen sind. Es ist verständlich, daß dieses Werk, das man als das beste in seiner Art ansprechen muß, nun auch in andere Sprachen übersetzt wurde. In drei Formeln auf Seite 135 haben sich irreführende Druckfehler eingeschlichen. L. SCHMID.

Photographie und Forschung. Die Contax-Photographie in der Wissenschaft. Heft 5. Februar 1936. Herausgeber Zeiss Ikon A.-G., Dresden.

In diesem Hefte finden sich vier wertvolle Beiträge: 1. J. RHEDER, „Die Contax als astronomisches Forschungsgerät." 2. R. BIEBL, „Über die Pflanzendecke des Großglockners". 3. S. OEHLINGER, „Die Mikrophotographie in der Chemie". 4. H. FRÖTSCHNER, „Reproduktionen mit der Contax", die alle für den großen Wert der Contax-Photographie eintreten.

Für die Leser der Zeitschrift „Mikrochemie" ist der Artikel von S. OEHLINGER von besonderem Interesse und deshalb soll er hier kurz besprochen werden.

Der Mikroanalytiker hat das Bedürfnis, neben anderen Eigenschaften der Stoffe auch das mikroskopische Bild zu verwerten. Diesem Bestreben kam bereits der Bilderatlas von A. C. HUYSSE (1900) entgegen. Hier sind die Kristallformen durch Zeichnung wiedergegeben. OEHLINGER bespricht nun vergleichsweise die Zeichnung mit der mikroskopischen Aufnahme eines Reaktionsproduktes und zeigt deutlich, daß dem letzteren der Vorzug gebührt. Das ausgezeichnete Werk von W. GEILMAN: „Bilder zur mikrochemischen Analyse anorganischer Stoffe" bestätigt dies.

OEHLINGER hat nur die Contax-Photographie für die Abbildung mikrochemischer Reaktionsprodukte verwendet und bespricht eingehend ihre Vorzüge. Sie ermöglicht die einfache serienmäßige Herstellung von Reaktionsbildern und die vorteilhafte Benützung des Contaxplattenadapters. Eine Bildserie von 20 Aufnahmen verschiedener Kristallformen gibt Zeugnis von der ausgezeichneten Verwendbarkeit der Contaxapparatur für mikrochemische Abbildungen.

H. MOLISCH (Wien).

Biochemisches Praktikum. Von A. BERTHO und W. GRASSMANN. IX, 261 S. Gr.-8° mit 33 Figuren und 1 Tafel. Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1936. Preis gebunden RM 8,80.

Mit diesem Buche wurde zum erstenmale der Versuch unternommen, ein Lehr- und Übungsbuch für die Heranbildung des Biochemikers zu schaffen, das als Analogon zum „Praktikum des organischen Chemikers" von GATTERMANN-WIELAND gedacht ist. Es ist somit eine Ergänzung für die bisherige organisch-analytische und präparative Ausbildung des Chemikers und versetzt ihn in die Lage, den Anforderungen des modernen biochemischen Laboratoriums gerecht zu werden. Wenn man bedenkt, daß es bisher eines langwierigen Literaturstudiums bedurfte, um zu den in verschiedenen Handbüchern und Originalarbeiten verstreuten Angaben dieser Arbeitsmethoden zu gelangen, so ist sicher zu erwarten, daß das Erscheinen dieses Buches allen, die sich der biochemischen Forschung zuwenden wollen, bestens willkommen sein wird.

Das Buch umfaßt 262 Seiten. In der kurz gefaßten Einleitung wird das gesamte Arbeitsgebiet scharf umrissen; die klare und sachliche Sprache, die diesem Buche eigen ist, gewinnt schon hier die Zuneigung des Lesers. Der umfangreiche Stoff ist in zwei Teile gegliedert: I. Allgemeine Methodik und II. Biochemische Stoffe und Umsetzungen. Im ersten Teil werden der Thermostat, Theorie und Praxis der p_H-Messung und Einstellung, ferner die Reinigungsmethoden durch Dialyse, Ultrafiltration, Adsorption, Zentrifugieren und Klären eingehend behandelt.

Der II. Teil, welcher vier Fünftel des Buches umfaßt, ist in drei große Abschnitte gegliedert: „Substrate", „Enzymatische Hydrolysen" und „Atmung und Gärung".

Der Abschnitt „Substrate" beginnt mit den Eiweißkörpern; Übersicht, Fällungs- und Farbreaktionen nebst quantitativer Bestimmung einzelner Aminosäuren, Carboxylbestimmung in Aminosäuren nach WILLSTÄTTER und WALDSCHMIDT-LEITZ, Bestimmung primärer Aminogruppen nach VAN SLYKE, Aufarbeitung von Eiweißhydrolysaten. Als nächstes folgen Kohlehydrate: Nach einer kurzen Einleitung mit Hinweis auf die Beziehungen der Kohlehydrate zum m-Inosit, der Ascorbinsäure und dem Lactoflavin folgt die Darstellung der Ascorbinsäure aus Paprika, Darstellung des Laktoflavins aus Kuhmolke. Anschließend werden die Farb- und Reduktionsreaktionen der Kohlehydrate besprochen, dann folgen die quantitative Bestimmung nach BERTRAND, die Titration freier Aldosen nach WILLSTÄTTER und SCHUDEL und die Blutzuckerbestimmung nach HAGEDORM-JENSEN; mit einem Kapitel über Insulin und Auswertung des Insulingehaltes schließt diese Körperklasse.

Die dritte Körperklasse bilden dann die Nucleinverbindungen. Polynucleotide, Mononucleotide, Nucleoside werden beschrieben; die Darstellung der Hefenucleinsäure, Thymonucleinsäure und der h-Adenylsäure ist aufgenommen. Als letztes in dem Abschnitt Substrate folgen die Lipoide. Erst werden Fette und ihre Kennzahlen besprochen, weiters Phosphatide, Cerebroside (Darstellung von Cerebron), Sterine, Gallensäuren, ein kurzes Kapitel über Sexualhormone ist hier eingefügt; den Abschluß bilden Carotinoide (Isolierung von Carotin aus

der Mohrrübe) und ein Hinweis auf den Zusammenhang zwischen Carotinen und dem Vitamin A.

Der zweite große Abschnitt „Enzymatische Hydrolysen" ist nach Proteasen, Carbohydrasen und Esterasen gegliedert. Hier werden die Methoden der Darstellung, Reinigung, Zerlegung und Aktivierung der Enzyme eingehend behandelt; Bestimmung der Papainwirkung in Gegenwart von Blausäure oder Glutathion, Messung der Amylasenwirkung nach WILLSTÄTTER-SCHUDEL, stalagmometrische Esterasenbestimmung und eine Besprechung der Grundlagen der Enzykinetik ist hier aufgenommen.

Der III. Teil „Atmung und Gärung" umfaßt den größten Teil des Buches. Er wird eingeleitet mit einer übersichtlichen, klaren Beschreibung der Modellversuche zur WIELANDschen Dehydrierungstheorie, dem eine weitere Besprechung der biolgischen Dehydrierung (Akzeptormethodik) folgt. Im Anschlusse daran wird die gesamte Methylenblautechnik, Methylenblauatmung und Chinonatmung der Essigbakterien eingehend behandelt. Dieser Teil umfaßt ferner die Theorie der Oxydations- und Reduktionspotentiale, biologische Redoxysystem, Redoxyindikatorenmethode (Oxydation der Milchsäure durch Herzmuskel) und schließt mit der manometrischen Messung des Gasstoffwechsels nach WARBURG mit eingehender Beschreibung der Apparatur und Übungsbeispiel.

Die beiden letzten Abschnitte des Gebietes Atmung und Gärung bilden „Schwermetallhaltige Oxydationsfermente" (Chemie des Hämins) und die Glykolyse. Wie bei allen bisher erwähnten Teilen des Buches sind auch diese beiden Teile nach dem letzten Stand der Forschung sowohl im theoretischen als auch praktischen Teil klar und anschaulich wiedergegeben. Da alle Ausführungen mit einer gewissen kritischen Betrachtung des Gegebenen verknüpft sind, gibt dieses Buch ungemein viel Anregung und versetzt den Leser inmitten des Fragenkomplexes der gegenwärtigen biochemischen Forschung.

Zusammenfassend läßt sich sagen: Der Bedarf nach einem Buch wie dem vorliegenden „Biochemischen Praktikum" ist gegeben; der umfangreiche Inhalt desselben und die vorzügliche Bearbeitung des Stoffes läßt keinen Zweifel bestehen, daß es sich in die biochemischen Laboratorien bestens einführt.

A. FRIEDRICH (Wien).

VARIA.

Geh. Rat Emil Abderhalden feiert in diesem Jahre das 25jährige Jubiläum als Ordinarius.

Geh.-Rat Prof. Dr. Abderhalden, Hall a. d. S., ist von der *Society of Biological Chemists, India (Bangalore)*, zum Ehrenmitglied ernannt worden; es ist die erste Ehrenmitgliedschaft, die diese Gesellschaft bisher verliehen hat.

Prof. Hans von Euler-Chelpin, Stockholm, wurde auf der 49. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zum Ehrenmitglied des Vereines ernannt.

Dr. Hans Heger in Wien, Herausgeber der „Wiener Pharmazeutischen Post" und Nestor der österreichischen Pharmazie, wurde vom Allgemeinen polnischen Apotheker-Verein in seiner zu Krakau abgehaltenen Generalversammlung am 13. Juni einstimmig zum Ehrenmitglied ernannt.

Prof. Dr. Hüttig, Prag, erhielt auf der 49. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker die JUSTUS-LIEBIG-Denkmünze.

Dr. K. Merck, Darmstadt, wurde anläßlich der 100-Jahr-Feier der Technischen Hochschule Darmstadt zum Ehrensenator ernannt.

Prof. Dr. Hans Molisch in Wien erhielt die Würde eines Dr. rerum naturalium h. c. der Technischen Hochschule Darmstadt.

Dr. K. Scharrer, nichtbeamteter a.-o. Professor, o. Assistent am Agrikulturchemischen Institut der Technischen Hochschule München, wurde beauftragt, in der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Jena im Sommersemester 1936 als Nachfolger von Prof. H. WIESSMANN, die Professur für Landwirtschaftschemie zu vertreten.

Dr. Alfred Stock, o. Professor für Chemie an der Technischen Hochschule Karlsruhe, ist auf seinen Antrag mit Ende September 1936 von den amtlichen Verpflichtungen entbunden worden.

Prof. Dr. L. van Itallie, Leiden, o. Prof. für Arzneibereitungslehre und Toxikologie, hielt nach neunundzwanzigjähriger Tätigkeit als Hochschullehrer am 1. Juli seine Abschiedsvorlesung. An diesem Tage beging er zugleich sein goldenes Berufsjubiläum als Apotheker. Anläßlich seiner Abschiedsvorlesung wurde ihm eine Plakette überreicht, die der Amsterdamer Bildhauer JOH. G. WERTHEIM geschaffen hat.

Julius Stoklasa †. Der hervorragende Pflanzenphysiologe Ph. Dr. et Dr. Ing. h. c., dipl. Ing. agr. JULIUS STOKLASA, Professor an der Tschechischen Technischen Hochschule und Vizepräsident der Landwirtschaftlichen Akademie in Prag, ist am 4. April 1936 im 79. Lebensjahre gestorben.

STOKLASA hat auf österreichischen und reichsdeutschen Hochschulen studiert, war zunächst Assistent Prof. ZELLNER's in Wien und wurde 1901 als Ordinarius an die Tschechische Technische Hochschule in Prag berufen. Von den rund 500

wissenschaftlichen Arbeiten, die STOKLASA veröffentlicht hat, sei lediglich sein grundlegendes Werk über den *biochemischen Kreislauf des Phosphations im Boden*, die Arbeiten über die *Assimilation des elementaren Stickstoffes durch die Bakterienzelle*, über die *Anreicherung des Stickstoffes im Boden*, über die *biophysikalische und biochemische Durchforschung des Bodens* genannt. Sein Hauptwerk: „*Die Verbreitung des Aluminiums in der Natur*" ist im Jahre 1922 erschienen.

Während des Krieges verdankte ihm das Ernährungsamt in Wien wertvolle Ratschläge bezüglich der Ersatzstoffe in der Kriegsernährung, wie er sich denn überhaupt mit dem Ernährungsproblem zeitlebens eingehend befaßt hat. Der relativ hohe Ertrag der tschechoslowakischen Bodenwirtschaft ist hauptsächlich auf die zielbewußte Anwendung der Ergebnisse von STOKLASA's Forschungen zurückzuführen; er hat auch als Wirtschaftspolitiker in der Tschechoslowakischen Republik großes Ansehen genossen. Besonderes Interesse widmete er der Zuckerrübe und ihren Krankheiten.

Die unschätzbare Bereicherung unserer Naturerkenntnisse durch STOKLASA's Forschertätigkeit sichern ihm ein ehrendes Andenken in der wissenschaftlichen Welt.

Tödlicher Laboratoriumsunfall. In dem Laboratorium für chemische Technologie in Wien, IX., Währingerstraße 42, hat sich am 2. Juli d. J. ein entsetzlicher Unglücksfall ereignet. Der 28jährige Demonstrator des Institutes, Herr FRANZ HARTL, verwendete bei seinen Versuchen ein Heizbad mit kochendem Nitrobenzol; aus ungeklärter Ursache (der Versuch ging schon einige Tage) kam dieses zur Explosion und übergoß sich über den Genannten, der trotz rascher Hilfe noch am selben Tage seinen furchtbaren Verletzungen erlegen ist. Der Unfall des jungen, tüchtigen und allseits beliebten Chemikers hat in österreichischen Chemikerkreisen allgemein tiefste Anteilnahme hervorgerufen.

Die 94. Versammlung der „Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte" findet vom 20. bis 24. September in Dresden statt. Die Tagesordnung zeigt das Bestreben der Gesellschaft, getreu ihrer mehr als 100jährigen Überlieferung, Naturwissenschaft und Heilkunde zu pflegen.

Die 10. Hauptversammlung der DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen E. V., findet am 10. Juli 1936 anläßlich des Reichstreffens der deutschen Chemiker in München statt. Die Vortragssitzung umfaßt folgende Verhandlungsthemen: 1. Verkündung der MAX-BUCHNER-Forschungsstiftung. 2. Prof. Dr. DUDEN-Frankfurt a. M.: „10 Jahre DECHEMA (Gemeinschaftsarbeit zwischen Chemiker und Ingenieur)". 3. Prof. Dr. HENGLEIN-Karlsruhe: „Untersuchungen über die Agglomeration von anorganischen Salzen." 4. Privatdozent Dr. PROCKAT-Berlin: „Physikalische Grundlagen, Probleme und derzeitiger Stand der Filtration." 5. Prof. Dr. FUCHS-Darmstadt: „Die Extraktion von Flüssigkeiten und Dämpfen mit Flüssigkeiten." 6. Prof. Dr. H. H. FRANCK-Berlin: „Normung als Prinzip technischen Denkens." 7. Verschiedene Referenten: „Ergebnisse des I. Internationalen Chemie-Ingenieur-Kongresses in London." Das Thema der Nachmittagssitzung ist: „Elektrowärme in der Chemischen Technik."

Im Anschluß an den 1. Internationalen Chemical Engineering Congress in London wird eine größere Reisegesellschaft amerikanischer Chemie-Ingenieure (etwa 100) in der Zeit vom 13. bis 19. Juli eine Fahrt durch Deutschland unternehmen. Dabei werden die Städte Köln, Frankfurt a. M., Ludwigshafen, Heidelberg und München berührt. Die Führung dieser Studienreise hat S. D. KIRKPATRICK, New York, der Herausgeber des „Chemical and Metallurgical Engineering". Die „Dechema", Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen, wird den amerikanischen Fachgenossen bei der Durchführung ihrer Reise durch Deutschland ihre Mitwirkung zuteil werden lassen.

Ein **„Allgemeiner Türkischer Chemischer Verein"**, der alle Chemiker der verschiedensten Sonderfächer umfaßt, besteht in Ankara, Türkei, seit November 1933. Die Zeitschrift des Vereines besteht vorläufig aus vier Abteilungen, Bekanntmachungen des Vorstandes, einem allgemeinen Teil mit Originalarbeiten, Referaten und Buchbesprechungen, und erscheint ab 1936 in jedem dritten Monat. Es ist geplant, ab 1937 die Zeitschrift in jedem zweiten Monat herauszubringen und später den referierenden Teil getrennt herauszugeben. Weiterhin beabsichtigt der Verein, ein Archiv für Chemie und eine Zentralbibliothek zu gründen.

Verleihung des Fritz-Pregl-Preises für 1936. „Die Akademie hat beschlossen, den Preis in der Höhe von eintausend Schilling an Herrn Dr. FRANZ VIEBÖCK, Privatdozenten für pharmazeutische Chemie an der Universität in Wien, für seine neuen mikrochemischen Verfahren zu verleihen.

Dr. VIEBÖCK hat mehrere mikrochemische Methoden ausgearbeitet und durch seine Methoxylbestimmung ein Verfahren aufgefunden, welches den früheren überlegen ist und sich bei der praktischen Verwendung besonders bewährt." (Anzeiger der Akademie der Wissenschaften in Wien, mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse, 1936, Nr. 13.)

Jahressitzung der Akademie der Wissenschaften in Wien. Am 27. Mai 1936 fand die feierliche Jahressitzung der Akademie der Wissenschaften unter dem Vorsitz ihres Präsidenten Hofrat Prof. Dr. O. REDLICH statt. Den Festvortrag hielt der Professor der Universität Wien Dr. RICHARD MEISTER über das Thema: „Das Werden der philosophischen Fakultät Wien".

Generalsekretär Professor SCHWEIDLER teilte das Ergebnis der am Vortage vorgenommenen Wahlen mit: zum korrespondierenden Mitgliede wurde u. a. in der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse Professor an der Technischen Hochschule Dr. WOLF JOHANNES MÜLLER (Wien); Universitätsprofessor Dr. WALTER NORMAN HAWORTH (Birmingham); Universitätsprofessor Dr. HANS VON EULER-CHELPIN (Stockholm); Direktor des Harvard-Observatory Dr. HARLOW SHAPLEY (Cambridge, Nordamerika); zum Ehrenmitgliede emer. Universitätsprofessor Geheimer Regierungsrat Dr. GOTTLIEB HABERLANDT (Berlin) gewählt.

Ferner verkündete der Präsident die Verleihung der Preise der Akademie für hervorragende wissenschaftliche Leistungen: den LIEBEN-Peis für Physiologie erhielt Privatdozent Dr. FRANZ LIPPAY (Wien) für seine Untersuchungen

über Starreverkürzungen des Muskels, sowie Privatdozent Dr. RICHARD RÖSSLER (Wien) für seine Arbeiten auf dem Gebiete der Physiologie und Pharmakologie des Herzens, den HAITINGER-Preis für Chemie Assistent Dr. OTTO KRATKY (Wien) für seine röntgenographischen Untersuchungen organischer Verbindungen, den WEGSCHEIDER-Preis für Chemie Professor Dr. FRANZ HALLA (Wien) für seine röntgenographischen Arbeiten.

Das Reichstreffen der Deutschen Chemiker in Verbindung mit der 49. Hauptversammlung des Vereines Deutscher Chemiker fand in München in der Zeit vom 7. bis 11. Juli statt. Die Beteiligung von ungefähr 3000 in- und ausländischen Chemikern aus allen Gebieten der Wissenschaft und Technik, der Industrie und Wirtschaft gab der Tagung das gewohnte imposante Gepräge. Am 7. Juli wurden die geschäftlichen Sitzungen abgehalten, abends fand in sämtlichen Sälen des Hotels „Bayrischer Hof" die feierliche Begrüßung statt. Am folgenden Tag wurde im Kongreßsaal des Deutschen Museums die erste allgemeine Sitzung abgehalten, zu deren Beginn der Vorsitzende des Vereines Deutscher Chemiker Prof. Dr. DUDEN die anläßlich der Tagung erteilten Ehrungen bekannt gab. Dem Prof. Dr. ing. G. HÜTTIG in Prag wurde die JUSTUS LIEBIG-Denkmünze verliehen; Prof. HANS VON EULER-CHELPIN in Stockholm (Nobel-Preisträger 1929) wurde zum Ehrenmitglied des Vereines Deutscher Chemiker ernannt; der in diesem Jahre erstmalig verliehene C. DUISBERG-Gedächtnispreis wurde Herrn Dr. habil. RUDOLF TSCHESCHE in Göttingen zuerkannt.

Die beiden Hauptvorträge wurden gehalten von Dr. O. NIKODEMUS aus Frankfurt a. M. über „Die neue Entwicklung der Acetylenchemie im Hinblick auf die nationale Rohstoffversorgung, insbesondere auf Kautschuck und Kunststoffe" und von Prof. Dr. K. NOACK aus Berlin über „Chemie und Physiologie in ihrer Auswirkung für den Pflanzenbau".

Gelegentlich der Tagung wurde im Kongreßgebäude eine sehr interessante Ausstellung aller wichtigen Produkte, die sich vom Acetylen ableiten lassen, eröffnet.

Prof. Dr. R. Wasicky und Privatdozent Dr. F. Feigl sind am 15. Mai 1936 aus dem Redaktionsstab der Zeitschrift MIKROCHEMIE ausgeschieden.

Redaktion und Verleger unserer Zeitschrift nehmen Veranlassung, beiden Herren für die bisherige jahrelange Mitarbeit den besten Dank zum Ausdruck zu bringen.

Beiträge, die bis zum 15. Mai 1936 eingelaufen sind, wurden noch von Doz. Dr. F. FEIGL, Wien, IX., Alserstraße 18 und Prof. Dr. R. WASICKY, Wien, IX., Währingerstraße 13 a redigiert.